LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ETUDE THÉORIQUE SUR LE DÉFAUT DE MASSE ET LA STABILITÉ β DES NOYAUX LOURDS

Par G. ALLARD.

Sommaire. — En assimilant un noyau lourd à un mélange continu de quatre substances : protons et neutrons de spin $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, et en admettant qu'entre ces particules s'exercent, outre les actions coulombiennes, des actions du type de Yukawa, on établit une formule pour le défaut de masse qui diffère peu de la formule semi-empirique de Weiszäcker, mais qui fait en outre intervenir le spin du noyau. Étudiant alors la stabilité vis-à-vis des transformations β, on interprète le fait que les noyaux lourds de nombre de masse pair et de numéro atomique impair n'existent pas et la possibilité d'avoir plusieurs noyaux de même nombre de masse pair et de numéro atomique pair. Les concordances numériques sont bonnes.

Étant donnés les succès de la théorie de Bohr qui considère un noyau lourd comme analogue à une goutte liquide, c'est-à-dire qui assimile un tel noyau à un milieu continu, il m'a semblé qu'on pourrait obtenir des résultats intéressants en admettant que ce milieu continu est constitué par un mélange intime de quatre substances, les protons et les neutrons dont la composante de spin dans une direction donnée est $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Outre l'énergie potentielle coulombienne entre protons, nous admettrons qu'entre deux particules d'espèce i et j $(i, j = 1, 2, 3, 4)$ existe une énergie potentielle $c_{ij}\frac{e^{-\alpha r}}{r}$, où r est la distance de ces particules. Une telle loi de forces est suggérée d'une part, par la théorie de Yukawa, d'autre part, par le fait, facile à démontrer, qu'elle conduit à une énergie totale qui est la somme de deux termes : un terme de volume, proportionnel à celui-ci, et un terme d'énergie superficielle, ce qui assure le raccord avec la théorie de Bohr.

Soit ρ_i la densité des particules d'espèce i, supposée fonction de la seule distance au centre du noyau considéré comme sphérique, et soit ε_i la charge électrique d'une particule d'espèce i (0 pour un neutron et ε pour un proton). On calcule facilement, pour l'énergie potentielle de l'ensemble

$$W_p = 4\pi^2 \sum_{i,j} \left\{ \frac{c_{ij}}{\alpha} \int_0^\infty r\rho_i e^{-\alpha r}\,dr \left[2\int_0^r x\rho_j e^{\alpha x}\,dx - \int_0^\infty x\rho_j e^{-\alpha x}\,dx \right] + 2\varepsilon_i\varepsilon_j \int_0^\infty r\rho_i\,dr \left[\int_0^r x^2\rho_j\,dx + r\int_r^\infty x\rho_j\,dx \right] \right\}. \quad (1)$$

Quant à l'énergie cinétique, nous admettrons qu'elle peut se mettre sous la forme

$$W_c = 4\pi \int_0^\infty F(\rho_i) r^2\,dr, \quad (2)$$

$F(\rho_i)$ étant une fonction homogène des ρ_i. Nous justifierons cette hypothèse ultérieurement. Si n est le degré de la fonction F, on aura

$$\sum_i \rho_i \frac{\partial F}{\partial \rho_i} = nF. \quad (3)$$

Pour que le noyau ainsi constitué soit en équilibre,

il faut que

$$\delta W_c + \delta W_p = 0,$$

sous les conditions que les nombres totaux N_i de particules de chaque espèce vérifient les équations

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = A,$$
$$N_1 + N_2 = Z,$$
$$N_1 - N_2 + N_3 - N_4 = 2S,$$

où A est le nombre de masse, Z le nombre atomique et S le spin total du noyau. Cela conduit, les C_i étant des constantes, vérifiant l'identité

$$C_1 - C_2 - C_3 + C_4 = 0$$

au système

$$0 = C_i r + \frac{1}{2\pi} r \frac{\partial F}{\partial \rho_i} + \sum_j \left\{ \frac{c_{ij}}{\alpha} \left[e^{-\alpha r} \int_0^r x \rho_j e^{\alpha x} \, dx + e^{\alpha r} \int_r^\infty x \rho_j e^{-\alpha x} \, dx - e^{-\alpha r} \int_0^\infty x \rho_j e^{-\alpha x} \, dx \right] + 2 \varepsilon_i \varepsilon_j \left[\int_0^r x^2 \rho_j \, dx + r \int_r^\infty x \rho_j \, dx \right] \right\}. \quad (4)$$

On doit prendre pour ρ_i les solutions de ces équations tant qu'elles sont positives et zéro à partir du moment où elles s'annulent.

Négligeons les actions électrostatiques, c'est-à-dire faisons $\varepsilon_i = 0$ et supposons que F ne dépend explicitement que des ρ_i et non de la distance r; on vérifie facilement que $\rho_i = \text{const.}$ est solution de ces équations; mais pour que les nombres N_i soient finis, il faudrait alors $\rho_i = 0$. On doit donc penser que la solution exacte est voisine de $\rho_i = \text{const.}$ jusqu'à une certaine distance R qui sera le rayon du noyau et zéro au delà de R. On vérifie encore facilement que cette solution est convenable, sauf au voisinage de $r = R$, où ρ_i doit décroître assez rapidement et s'annuler. C'est cette solution que nous admettrons en première approximation; mais il est essentiel de remarquer que R serait déterminé par la connaissance de la solution rigoureuse et que ce n'est, à aucun degré, un paramètre arbitraire. Nous n'aurons donc pas à écrire que l'équilibre est obtenu pour $\frac{\partial W}{\partial R} = 0$.

Il est clair que les densités ρ_i sont déterminées par

$$N_i = 4\pi \int_0^R \rho_i r^2 \, dr = \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_i. \quad (5)$$

On obtient facilement les constantes C_i en faisant $r = R$ dans les équations (4) car alors $\frac{\partial F}{\partial \rho_i} = 0$ et il reste, après intégration

$$C_i = -\frac{Z \varepsilon \varepsilon_i}{2\pi R} - \frac{e^{-\alpha R}}{\alpha^2 R} \sum_j c_{ij} \rho_j \left[R(e^{\alpha R} + e^{-\alpha R}) - \frac{e^{\alpha R} - e^{-\alpha R}}{\alpha} \right], \quad (6)$$

Z étant le nombre atomique, défini par

$$Z \varepsilon = \sum_i N_i \varepsilon_i.$$

Nous admettrons, quitte à vérifier numériquement qu'il en est bien ainsi, que l'on peut négliger $e^{-\alpha R}$ devant $e^{\alpha R}$, d'où

$$C_i = -\frac{Z \varepsilon \varepsilon_i}{2\pi R} - \frac{3}{4\pi \alpha^2 R^3} \left(1 - \frac{1}{\alpha R} \right) \sum_j c_{ij} N_j. \quad (6^{bis})$$

D'autre part, en utilisant les équations rigoureuses (1), (2), (3) et (4), on peut démontrer la relation, également rigoureuse,

$$n W_c + 2 W_p + 2\pi \sum_i N_i C_i = 0. \quad (7)$$

La solution approximative admise permet de calculer directement

$$W_p = \frac{3}{2\alpha^2 R^3} \left(1 - \frac{3}{2\alpha R} + \frac{3}{2\alpha^3 R^3} \right) \sum_{ij} c_{ij} N_i N_j + \frac{3}{5} \frac{Z^2 \varepsilon^2}{R} \quad (8)$$

qui, combinée avec (6 *bis*) et (7) donne

$$n W_c = -\frac{3}{2\alpha^2 R^3} \left(1 - \frac{2}{\alpha R} + \frac{3}{\alpha^3 R^3} \right) \sum_{ij} c_{ij} N_i N_j - \frac{1}{5} \frac{Z^2 \varepsilon^2}{R}. \quad (9)$$

On peut déduire de là une conséquence remarquable; en négligeant le terme électrostatique et en remarquant que les N_i varient grossièrement comme le nombre de masse A, le second membre de (9) est approximativement proportionnel à $\frac{A^2}{R^3}$. De même $F(\rho_i)$ varie approximativement comme $\left(\frac{A}{R^3}\right)^n$ et W_c comme $R^3 \left(\frac{A}{R^3}\right)^n$. En égalant ces deux expressions, on voit que $\frac{A}{R^3}$ est approximativement une constante universelle, c'est-à-dire que nous retrouvons la loi empirique

$$R = R_0 A^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

et nous pourrons admettre la valeur expérimentale

$$R_0 = 1,5 \cdot 10^{-13}.$$

Valeur de α. — Pour calculer W_p et W_c il nous faut encore les valeurs numériques de α, n et c_{ij}. En ce qui concerne α, nous pouvons penser que les actions non coulombiennes proviennent de l'échange

de mésons; la théorie de Yukawa montre alors que

$$\alpha = \frac{2\pi\mu c}{h},$$

où μ est la masse du méson. Admettons, conformément au résultat direct obtenu par Leprince-Ringuet, que μ vaut 240 fois la masse de l'électron; il viendra

$$\alpha = \frac{2\pi \times 240 \times 9{,}12.10^{-28} \times 3.10^{10}}{6{,}6.10^{-27}} = 0{,}624.10^{13},$$

valeur que nous admettrons.

Nous pouvons alors justifier l'approximation faite de négliger $e^{-\alpha R}$ devant $e^{\alpha R}$, c'est-à-dire $e^{-2\alpha R}$ devant l'unité; on a en effet,

$$2\alpha R = 2 \times 0{,}624.10^{13} \times 1{,}5.10^{-13} A^{\frac{1}{3}} = 1{,}872 A^{\frac{1}{3}}.$$

Pour un nombre de masse égal à 64, par exemple, $2\alpha R = 7{,}488$ et $e^{-2\alpha R} = \frac{1}{e^{7,5}} = \frac{1}{1808}$. L'approximation faite est donc de l'ordre de $\frac{1}{2000}$ et est encore plus faible pour des noyaux plus lourds. Il n'y a que pour des noyaux très légers que ce ne serait plus justifiable, mais alors la théorie serait défaillante pour des raisons beaucoup plus graves, en particulier parce qu'il ne serait certainement plus possible de traiter le noyau comme un milieu continu.

Valeur de $\sum_{i,j} c_{ij} N_i N_j$. — Établissons tout d'abord des relations raisonnables entre les c_{ij}. Il est clair, tout d'abord, d'après la définition, que $c_{ij} = c_{ji}$. D'autre part, en affectant les indices 1, 2, 3, 4 respectivement aux protons de spin $+\frac{1}{2}$, protons de spin $-\frac{1}{2}$, neutrons de spin $+\frac{1}{2}$ et neutrons de spin $-\frac{1}{2}$, on peut penser que l'action des particules 1 sur les particules 1 est la même que celle des particules 2 sur les particules 2, d'où $c_{11} = c_{22}$, et de même $c_{33} = c_{44}$. Comme il n'est pas ici question de charges, nous admettrons même que

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} = c_{44}.$$

Comme 1 et 2 (ainsi que 3 et 4) ne diffèrent que par le signe du spin, il est raisonnable de penser que

$$c_{13} = c_{24}, \qquad c_{23} = c_{14}.$$

Enfin on peut penser que les protons de spin $+\frac{1}{2}$ agissent sur les protons de spin $-\frac{1}{2}$ de la même façon que les neutrons correspondants

$$c_{12} = c_{34}.$$

Il ne reste donc que quatre constantes c_{ij} indépendantes.

D'autre part, A étant le nombre de masse, Z le nombre atomique et S le spin total, on a

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 + N_3 + N_4 &= A, \\ N_1 + N_2 &= Z, \\ N_1 - N_2 + N_3 - N_4 &= 2S. \end{aligned}$$

Par symétrie, nous poserons

$$N_1 - N_2 - N_3 + N_4 = 2X.$$

On voit alors facilement que l'on a

$$\sum_{ij} c_{ij} N_i N_j = aA^2 + b(A - 2Z)^2 + cS^2 + dX^2 \quad (11)$$

avec

$$a = \frac{c_{11} + c_{12} + c_{13} + c_{14}}{4},$$

$$b = \frac{c_{11} + c_{12} - c_{13} - c_{14}}{4},$$

$$c = c_{11} - c_{12} + c_{13} - c_{14},$$

$$d = c_{11} - c_{12} - c_{13} + c_{14}.$$

Hypothèse sur l'énergie cinétique. Valeur de n. — Pour avoir une valeur raisonnable de n, il faut faire une hypothèse sur l'expression de la fonction F qui figure dans l'expression de l'énergie cinétique. Nous assimilerons le noyau à une goutte liquide, suivant le schéma proposé par Bohr; l'énergie cinétique est alors due à la propagation d'ondes élastiques longitudinales. Chaque vibrateur de fréquence ν a une énergie cinétique $\frac{1}{2}h\nu$ et le nombre de vibrations entre ν et $\nu + d\nu$ est donné par

$$\frac{4\pi\nu^2\,d\nu}{\Omega^3}\,\frac{4}{3}\pi R^3,$$

Ω étant la vitesse de propagation des ondes. On doit limiter les fréquences à une fréquence limite ν_0 telle que le nombre de vibrations soit égal au nombre de degrés de liberté, soit A puisqu'il n'y a pas d'ondes transversales. Donc

$$\frac{4\pi\nu_0^3}{3\Omega^3}\,\frac{4}{3}\pi R^3 = A$$

et l'énergie cinétique

$$W_c = \int_0^{\nu_0} \frac{h\nu}{2}\,\frac{4\pi\nu^2\,d\nu}{\Omega^3}\,\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{3}{8}\,\frac{h\Omega}{R}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} A^{\frac{4}{3}}. \quad (12)$$

La vitesse Ω est donnée par

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{\chi D}},$$

où D est la densité massique, égale à $\frac{3Am}{4\pi R^3}$, m étant

la masse (approximativement la même) du proton et du neutron, et χ le coefficient de compressibilité. Pour avoir une valeur, au moins approchée, de χ, supposons tout d'abord que les vibrations soient déterminées uniquement par l'énergie potentielle. Si nous mettons celle-ci sous la forme

$$W_p = \int w_p \, d\tau,$$

il y a une densité d'énergie potentielle w_p qui, au point de vue fonctionnel, est proportionnelle à D^2. L'énergie de l'unité de masse $\frac{w_p}{D}$ est donc proportionnelle à D, soit

$$\frac{w_p}{D} = kD.$$

La pression vaut donc

$$p = \frac{\partial(kD)}{\partial\left(\frac{1}{D}\right)} = -kD^2$$

et la compressibilité χ est donnée par

$$\frac{1}{\chi} = D\frac{\partial p}{\partial D} = -2kD^2 = -2w_p.$$

Donc

$$\Omega = \sqrt{-\frac{2w_p}{D}}.$$

Comme les ρ_i sont sensiblement constants, on peut remplacer w_p par W_p et D par $\int D \, d\tau = Am$.

$$\Omega = \sqrt{-\frac{2W_p}{Am}}.$$

Or, nous avons vu que W_p varie approximativement comme $\frac{A^2}{R^3}$; donc Ω sera une fonction homogène de degré $\frac{1}{2}$ des ρ_i et l'énergie cinétique devient le produit par R^3 d'une fonction homogène de degré $\frac{11}{6}$ des ρ_i. Nous devons donc écrire

$$n = \frac{11}{6}. \tag{13}$$

Bien que ce ne soit pas très rigoureux, nous pouvons maintenant tenir compte de l'énergie cinétique dans la détermination de χ et de Ω en remarquant que $\frac{11}{6}$ diffère peu de 2 et en remplaçant par suite W_p par l'énergie totale W, d'où

$$\Omega = \sqrt{-\frac{2W}{Am}},$$

$$W_c = \frac{3\sqrt{2}}{8}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h}{\sqrt{m}} \frac{A^{\frac{5}{6}}}{R} \sqrt{-W}. \tag{14}$$

Les formules démontrées précédemment nous donnent une autre expression de W_c

$$W_c = -\frac{9}{11\alpha^2 R^3}\left(1 - \frac{2}{\alpha R} + \frac{3}{\alpha^3 R^3}\right) \times \sum_{ij} c_{ij} N_i N_j - \frac{6}{55}\frac{Z^2 \varepsilon^2}{R} \tag{15}$$

et pour l'énergie totale

$$W = W_p + W_c = \frac{15}{22\alpha^2 R^3}\left(1 - \frac{0,9}{\alpha R} - \frac{0,3}{\alpha^3 R^3}\right) \times \sum_{ij} c_{ij} N_i N_j + \frac{27}{55}\frac{Z^2 \varepsilon^2}{R}. \tag{16}$$

Multiplions par $\frac{1000\,\mathcal{N}}{c^2}$, $\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro et c la vitesse de la lumière, pour obtenir W en millièmes d'unité de masse et substituons à α et R leur valeur numérique. Il vient

$$W = 0,347.10^{19}\left[aA + b\frac{(A-2Z)^2}{A} + c\frac{S^2}{A} + d\frac{X^2}{A}\right] \times \left(1 - \frac{0,962}{A^{\frac{1}{3}}} - \frac{0,366}{A}\right) + 0,504\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}. \tag{17}$$

En adoptant pour la masse du proton 1,0081 et pour celle du neutron 1,0090, on obtient alors le défaut de masse δ (excès de la masse nucléaire sur le nombre de masse), exprimé en millièmes d'unités de masse

$$\delta = 8,1Z + 9(A - Z) + W. \tag{18}$$

Nous n'avons plus, comme inconnues, que a, b, c, d figurant dans le crochet de (17). Nous pourrions songer à le déduire de W_c qu'on peut calculer par ailleurs en fonction de W, c'est-à-dire de δ et obtenir finalement cette dernière grandeur sans avoir besoin d'autre chose. Mais la loi $R = R_0 A^{\frac{1}{3}}$ dont nous nous sommes servi est déjà une conséquence approximative des relations que nous écririons et nous ne pourrions avoir qu'une précision très médiocre. D'autre part, on sait que, pour les liquides ordinaires, la considération des ondes longitudinales seules est très insuffisante pour interpréter complètement les propriétés thermiques. Aussi vaudra-t-il mieux nous servir seulement de la relation (17) en déterminant expérimentalement les coefficients qui nous manquent. Nous pouvons cependant effectuer le calcul indiqué ci-dessus pour contrôler la cohérence de la théorie. En représentant le crochet par K, nous pouvons écrire

$$\delta = 8,1Z + 9(A - Z) + K\left(1 - \frac{0,962}{A^{\frac{1}{3}}} - \frac{0,366}{A}\right) + 0,504\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}, \tag{18bis}$$

$$W_c = -1{,}2K\left(1 - \frac{2{,}137}{A^{\frac{1}{3}}} + \frac{3{,}658}{A}\right) - 0{,}112\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}, \quad (15^{bis})$$

$$W_c = \frac{3}{8}\,\frac{1000\,\mathfrak{N}\,h\Omega}{Rc^2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} A^{\frac{4}{3}} = 3{,}99.10^{-9} A\,\Omega. \quad (14^{bis})$$

D'autre part, pour calculer directement Ω, on peut remarquer que Ω est toujours petit vis-à-vis de $8{,}1Z + 9(A - Z)$; on pourra alors poser approximativement

$$-W = 8{,}1Z + 9(A - Z),$$

ce qui donne

$$\Omega = 0{,}402.10^{10}\sqrt{1 - \frac{Z}{10A}}.$$

Ce dernier résultat montre que Ω a sensiblement la même valeur, d'ailleurs très grande, pour tous les noyaux. C'est dire que le coefficient de compressibilité est extrêmement petit; le noyau fonctionnera comme un liquide pratiquement incompressible.

Effectuons la comparaison pour l'isotope $^{200}_{80}Hg$ du mercure pour lequel l'expérience donne $\delta = 16$, (18 *bis*) donne

$$K = -2{,}715,$$

d'où

$$W_c = 2{,}004 \quad (\text{d'après } 15^{bis})$$

et

$$\Omega = 0{,}251.10^{10}; \quad (\text{d'après } 14^{bis})$$

Le calcul direct donne

$$\Omega = 0{,}394.10^{10}.$$

L'accord n'est évidemment pas excellent puisque le rapport des deux valeurs est environ 1,5; mais étant données les approximations faites, cela peut cependant être considéré comme satisfaisant. Remarquons d'ailleurs qu'en prenant $R_0 = 2.10^{-13}$ au lieu de $1{,}5.10^{-13}$, comme cela a quelquefois été fait, on obtiendrait un accord bien meilleur. Il nous semble cependant préférable de conserver la valeur $1{,}5.10^{-13}$, en mettant la divergence sur le compte des approximations.

Discussion de la formule (18). — Nous avons vu que les constantes C_i de la formule (4), données d'ailleurs par (6 *bis*), doivent vérifier l'égalité

$$C_1 - C_2 - C_3 + C_4 = 0.$$

En substituant (6 *bis*) on obtient

$$\sum_j (c_{1j} - c_{2j} - c_{3j} + c_{4j})N_j = 0.$$

Remplaçant enfin les N_j en fonction de A, Z, S et X, cela se réduit à

$$dX = 0.$$

Nous supposerons $d \neq 0$, car cela nous conduira à des résultats satisfaisants. Il faudra donc $X = 0$; naturellement, dans les cas où cela ne serait pas possible, c'est-à-dire si A est impair, nous admettrons que X prend la plus petite valeur possible, c'est-à-dire $|X| = \frac{1}{2}$.

On en conclut facilement que si A est pair, S doit être un entier de même parité que Z; on sait d'ailleurs que, quand Z est pair, S est nul; si Z est impair, S doit être un entier impair. Quand A est impair, S doit être demi-entier.

Ceci posé et A restant fixe, considérons δ comme fonction de Z; la courbe représentative sera une parabole si S et X sont considérés comme constants, mais en réalité, lorsque Z varie d'une unité, S et X doivent varier. Supposons par exemple A pair; lorsque Z est pair, S et X sont nuls. Si Z varie d'une unité, X reste nul et S varie de 1 : le crochet augmente de $\frac{c}{A} > 0$; le point représentatif vient donc sur une seconde parabole située au-dessus de la première. Au contraire, pour A impair, $|S|$ et X restent fixes et il n'y a qu'une parabole possible. Ces résultats sont conformes à ce que l'on sait.

La formule de Weiszäcker. — Récrivons notre formule générale, en faisant rentrer le facteur $0{,}347.10^{19}$ dans les coefficients a, b, c, d :

$$\delta = 8{,}1Z + 9(A - Z) + \left[aA + b\frac{(A-2Z)^2}{A} + c\frac{S^2}{A} + d\frac{X^2}{A}\right] \times \left(1 - \frac{0{,}962}{A^{\frac{1}{3}}} - \frac{0{,}366}{A}\right) + 0{,}504\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}.$$

Nous pouvons comparer cette formule à celle de von Weiszäcker sous la forme simplifiée que lui a donnée Bethe [1] dans son article des *Reviews of Modern Physics* :

$$\delta = 8{,}05Z + 8{,}45(A - Z) - 14{,}9A + 21\frac{(A-2Z)^2}{A} + 14{,}2A^{\frac{2}{3}} + 0{,}625\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}.$$

Dans le dernier terme, le coefficient 0,504 est remplacé par 0,625. Nous aurions obtenu ce même coefficient en négligeant complètement les actions coulombiennes et en les ajoutant ensuite, purement et simplement, en fin de calcul, c'est-à-dire en négligeant leur influence sur l'énergie cinétique.

Par ailleurs, nous pourrons, en première approximation, négliger les termes en S et X, et, sauf pour les éléments très légers pour lesquels la théorie est certainement insuffisante, le terme $\frac{0{,}366}{A}$. De même, l'expression $\left(1 - \frac{0{,}962}{A^{\frac{1}{3}}}\right)$ variant très lentement et le terme en $\frac{(A-2Z)^2}{A}$ étant toujours assez

[1] *Rev. of Modern Physics* (Avril 1936). N° 2, vol. 8, p. 165.

petit vis-à-vis du terme en A, nous pourrons remplacer $\left(1-\frac{0,962}{A^{\frac{1}{3}}}\right)$ par sa valeur moyenne 0,83 dans la multiplication par $\frac{(A-2Z)^2}{A}$. Moyennant ces modifications, notre formule devient

$$\delta = 8,1Z + 9(A-Z) + aA - 0,962\,aA^{\frac{2}{3}} + 0,83\,b\,\frac{(A-2Z)^2}{A} + 0,625\,\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}$$

et si nous faisons

$$a = -14,9, \qquad 0,83\,b = 21,$$

il vient

$$\delta = 8,1Z + 9(A-Z) - 14,9A + 14,3A^{\frac{2}{3}} + 21\,\frac{(A-2Z)^2}{A} + 0,625\,\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}},$$

formule presque identique à celle de Weiszäcker. Il est en particulier très remarquable que nous obtenions aussi exactement le coefficient de $A^{\frac{2}{3}}$ à partir de celui de A. Cette comparaison donne à penser que notre formule complète doit pouvoir représenter assez correctement les résultats expérimentaux.

Stabilité vis-à-vis des transmutations β. — L'expression de δ en fonction de Z étant quadratique peut se mettre sous la forme

$$\delta = \delta_A + B_A(Z-Z_A)^2 \tag{19}$$

avec

$$B_A = \frac{4b\theta}{A} + \frac{0,504}{A^{\frac{1}{3}}}, \tag{20}$$

$$Z_A = \frac{A\left(1+\frac{0,9}{4b\theta}\right)}{2+\frac{1,008}{4b}\,\frac{A^{\frac{2}{3}}}{\theta}}, \tag{21}$$

$$\delta_A = 9A + \left[(a+b)A + c\,\frac{S^2}{A} + d\,\frac{X^2}{A}\right]\theta - B_A Z_A^2, \tag{22}$$

$$\theta = 1 - \frac{0,962}{A^{\frac{1}{3}}} - \frac{0,366}{A}. \tag{23}$$

B_A, Z_A et θ ne dépendent que de A, alors que δ_A dépend en outre de S et X.

Pour qu'un noyau soit stable vis-à-vis des transmutations β, il faut que son défaut de masse soit inférieur à celui d'un noyau de même nombre de masse A, mais de nombre atomique $Z \pm 1$, pour lequel δ_A prend la valeur δ'_A. En désignant par η la quantité ± 1, on aura donc

$$\delta_A + B_A(Z-Z_A)^2 < \delta'_A + B_A(Z+\eta-Z_A)^2,$$

$$\eta(Z-Z_A) > \frac{\delta_A-\delta'_A}{2B_A} - \frac{1}{2}. \tag{24}$$

Plusieurs cas sont alors à envisager.

1° *A est impair.* — Dans ce cas, $|S|$ et $|X|$ gardent la même valeur ([2]) et $\delta_A = \delta'_A$. Les inégalités (24) donnent

$$Z_A - \frac{1}{2} < Z < Z_A + \frac{1}{2}.$$

L'intervalle entre les deux limites de Z est égal à l'unité; il y a toujours un entier Z et un seul qui puisse convenir, c'est celui qui est le plus voisin de Z_A.

2° *A est pair, Z pair.* — Alors $S = X = 0$. Mais $Z+1$ et $Z-1$ sont impairs et dans δ'_A on doit prendre ([3]) $|X| = 0$ et $|S| = 1$,

$$\delta_A - \delta'_A = -\frac{c\theta}{A}$$

et

$$Z_A - \frac{1}{2} - \frac{c\theta}{2AB_A} < Z < Z_A + \frac{1}{2} + \frac{c\theta}{2AB_A}.$$

L'intervalle entre les deux limites est toujours plus grand que l'unité; si c est suffisamment grand, il pourra se faire qu'il y ait deux valeurs possibles pour Z.

3° *A est pair, Z impair.* — Alors $|X| = 0$ et $|S| = 1$. Mais comme $Z+1$ et $Z-1$ sont pairs, il faut prendre $S = X = 0$ dans δ'_A, d'où

$$\delta_A - \delta'_A = \frac{c\theta}{A}$$

et

$$Z_A - \frac{1}{2} + \frac{c\theta}{2AB_A} < Z < Z_A + \frac{1}{2} - \frac{c\theta}{2AB_A}.$$

L'intervalle dans lequel doit se trouver Z est alors plus petit que l'unité et si c est suffisamment grand, il peut même se faire que la limite inférieure soit supérieure à la limite supérieure, auquel cas un noyau stable sera impossible. Précisément, on ne connaît que quatre noyaux pour lesquels A est pair, Z impair et encore ces noyaux sont-ils des noyaux légers pour lesquels la théorie ne s'applique pas. Nous sommes donc conduits à penser que c doit être assez grand pour que $\frac{c\theta}{AB_A}$ soit toujours supérieur à l'unité, c'est-à-dire

$$c > 4b + \frac{0,504\,A^{\frac{2}{3}}}{\theta},$$

tout au moins dans le domaine des A connus, c'est-à-dire pour $A < 250$.

([2]) Nous supposerons que, dans ces transitions, le spin varie le moins possible; dans ce cas, X, qui valait $\pm\frac{1}{2}$, vaudra, après transition, $\mp\frac{1}{2}$ et S gardera la même valeur.

([3]) Ceci implique que pour A pair, Z impair, le spin soit égal à 1. C'est ce que vérifie l'expérience dans les trois cas : ${}^{2}_{1}H$, ${}^{6}_{3}Li$, ${}^{14}_{7}N$.

Valeurs de a et b. — L'examen du tableau des isotopes du mercure montre que l'isotope $^{200}_{80}Hg$ est au milieu des isotopes stables connus. On doit donc penser que pour $A = 200$, Z_A doit être très voisin de 80; nous admettrons qu'on a rigoureusement $Z_A = 80$. De plus $S = X = 0$ pour cet élément. La formule (21) permet alors de déterminer le coefficient b. On trouve

$$b = 19{,}33.$$

Comme l'expérience donne alors $\delta = 16$, on peut aussi calculer a et l'on trouve

$$a = -14{,}35.$$

Si l'on néglige alors les termes en S^2 et X^2, on obtient

$$\delta = 8{,}1Z + 9(A - Z) - \left[14{,}35A - 19{,}33\frac{(A-2Z)^2}{A}\right] \times \left(1 - \frac{0{,}962}{A^{\frac{1}{3}}} - \frac{0{,}366}{A}\right) + 0{,}504\frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}},$$

$$Z_A = \frac{A\left(1 + \frac{1}{85{,}9\theta}\right)}{2 + \frac{A^{\frac{2}{3}}}{76{,}7\theta}}.$$

Quant aux conditions de stabilité, on voit facilement qu'elles se transcrivent ainsi :

1° Si A est impair, un isotope stable, celui dont le Z est le plus voisin de Z_A;

2° Si A est pair, les seuls isotopes stables sont ceux dont le Z est pair et tel que

$$Z_A\left[1 - \frac{c\theta}{A(77{,}32\theta + 0{,}9)}\right] - \frac{1}{2} < Z < Z_A\left[1 + \frac{c\theta}{A(77{,}32\theta + 0{,}9)}\right] + \frac{1}{2}.$$

Pour les noyaux lourds, θ est de l'ordre de 0,8 et varie très lentement avec A. On peut donc, sans trop d'erreur, remplacer $\frac{\theta}{77{,}32\theta + 0{,}9}$ par $\frac{1}{78{,}45}$. Admettons, car nous verrons que cela conduit à des résultats assez satisfaisants, que

$$c = \frac{3}{2} \times 78{,}45 = 112{,}7.$$

Les inégalités précédentes deviennent

$$Z_A\left(1 - \frac{3}{2A}\right) - \frac{1}{2} < Z < Z_A\left(1 + \frac{3}{2A}\right) + \frac{1}{2}.$$

Avant de passer en revue quelques exemples, remarquons encore que si, dans l'expression de Z_A, on remplace θ par 0,8, on obtient

$$Z_A = \frac{A \times 1{,}014}{2 + 0{,}016A^{\frac{2}{3}}}$$

et il suffit de diminuer un peu le numérateur et le dénominateur pour retrouver la formule

$$Z_A = \frac{A}{2 + 0{,}0146A^{\frac{2}{3}}}$$

que l'on trouve dans les tables de Mattauch et dont l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

Confrontation avec l'expérience. — Nous allons maintenant examiner quelques cas particuliers. Tout d'abord, supposons A pair.

Pour $A = 100$, on trouve $Z_A = 43{,}074$. L'entier le plus voisin est 43, mais nous savons qu'un nombre atomique impair est impossible. Il faut donc chercher un nombre pair compris entre les limites suivantes :

$$43{,}074\left(1 - \frac{3}{200}\right) - \frac{1}{2} < Z < 43{,}074\left(1 + \frac{3}{200}\right) + \frac{1}{2},$$

$$41{,}928 < Z < 44{,}220.$$

Les deux valeurs 42 et 44 sont admissibles, ce qui est conforme à l'expérience.

Pour $A = 180$, on trouve $Z_A = 72{,}949$. Là encore, l'entier le plus voisin, 73, est impossible parce qu'impair, et il faut

$$72{,}949\left(1 - \frac{3}{2 \times 180}\right) - \frac{1}{2} < Z < 72{,}949\left(1 + \frac{3}{2 \times 180}\right) + \frac{1}{2},$$

$$71{,}841 < Z < 74{,}057.$$

Les deux valeurs 72 et 74 sont admissibles, ce qui est encore conforme à l'expérience.

Pour $A = 200$, nous savons que $Z_A = 80$. Les inégalités s'écrivent

$$80\left(1 - \frac{3}{400}\right) - \frac{1}{2} < Z < 80\left(1 + \frac{3}{400}\right) + \frac{1}{2},$$

$$78{,}9 < Z < 81{,}1.$$

Le nombre atomique $Z = 80$ est seul possible.

Pour $A = 238$, $Z_A = 93{,}025$; il faut

$$93{,}025\left(1 - \frac{3}{2 \times 238}\right) - \frac{1}{2} < Z < 93{,}025\left(1 + \frac{3}{2 \times 238}\right) + \frac{1}{2},$$

$$91{,}939 < Z < 94{,}111.$$

Nous trouvons deux possibilités, 92 et 94. En fait, outre l'uranium, bien connu, il existe un plutonium 238. Prenons maintenant quelques cas où A est impair. Nous allons trouver un accord moins remarquable.

Pour $A = 205$, $Z_A = 81{,}74$; l'entier le plus voisin étant 82, c'est ce nombre qu'on devrait trouver; or l'expérience donne 81.

Pour $A = 207$, par contre, $Z_A = 82{,}43$; l'entier le plus voisin est encore 82, ce qui est cette fois conforme à l'expérience.

De même, pour $A = 231$, $Z_A = 90{,}66$; on doit trouver 91, comme l'indique l'expérience.

Par contre, pour $A = 239$, on trouve $Z_A = 93{,}37$; le noyau stable devrait être le neptunium, alors que l'expérience donne le plutonium $Z = 94$.

Si l'accord est toujours bien meilleur pour A pair que pour A impair, c'est que, dans ce dernier cas, les limites sont beaucoup plus resserrées que dans le premier, l'élargissement des limites estompant évidemment les imperfections de la formule qui donne Z_A. Il est possible qu'une légère modification des coefficients puisse donner des résultats meilleurs. Il semble cependant qu'il sera nécessaire de compléter la théorie pour la raison suivante : l'accord numérique, non plus sur Z_A, mais sur le défaut de masse δ lui-même, est beaucoup moins bon. On s'en rend compte facilement sur l'exemple suivant. Comparons le mercure ${}^{200}_{80}Hg$ et l'osmium ${}^{190}_{76}Os$. Pour ces deux éléments, le nombre atomique est les $4/10^e$ du nombre de masse. Quels que soient, par suite, les coefficients a et b, les expressions $aA + b\frac{(A-2Z)^2}{A}$ doivent être dans le rapport des nombres de masse, c'est-à-dire 0,95. En affectant d'un accent les grandeurs relatives à l'osmium, on devrait donc avoir

$$\frac{-\delta' + 8{,}1Z' + 9(A'-Z') + 0{,}504\dfrac{Z'^2}{A'^{\frac{1}{3}}}}{-\delta + 8{,}1Z + 9(A-Z) + 0{,}504\dfrac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}}} = 0{,}95 \times \frac{1 - \dfrac{0{,}962}{A'^{\frac{1}{3}}} - \dfrac{0{,}366}{A'}}{1 - \dfrac{0{,}962}{A^{\frac{1}{3}}} - \dfrac{0{,}366}{A}},$$

c'est-à-dire

$$\frac{2127{,}98}{2263{,}6} = 0{,}95 \times \frac{0{,}8309}{0{,}8337},$$
$$0{,}9401 = 0{,}9468.$$

C'est donc sur les coefficients théoriques que devrait porter la modification et il est facile de voir qu'elle devrait être importante, ce qui est peu vraisemblable.

Manuscrit reçu le 25 janvier 1947.

SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION L DU DYSPROSIUM

Par Gilbert BARRÈRE.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.
Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Les discontinuités d'absorption L du dysprosium sont mesurées et étudiées avec les structures qui les accompagnent.

Les principales raies d'émission L sont ensuite mesurées, ainsi que les raies satellites obtenues et les énergies des niveaux de l'atome calculées.

Les appareils sont décrits, les méthodes indiquées, les résultats discutés.

A. — SPECTRE D'ABSORPTION.

Introduction. — Coster, Nishina et Werner [1], ont donné les valeurs suivantes pour les longueurs d'onde des discontinuités du dysprosium :

L_{I}	1364,8	u. x.
L_{II}	1441,6	»
L_{III}	1587,6	»

Cork [2] a donné

L_{I}	1362	u. x.
L_{II}	1435	»
L_{III}	1576	»

On voit qu'une révision de ces longueurs d'onde s'imposait : c'est l'objet de la première partie de mon travail.

Pour mesurer les longueurs d'onde des discontinuités d'absorption du dysprosium, j'ai fait passer le rayonnement X à travers un écran d'épaisseur convenable d'oxyde de dysprosium; on enregistre, sur un cliché, le spectre d'absorption ainsi obtenu et des raies dites « de référence » de longueur d'onde connue, choisies de telle façon que chaque discontinuité se place entre deux raies voisines. On détermine alors, par interpolation, les longueurs d'onde de ces discontinuités.

1. — Dispositif expérimental.

Le tube à rayons X utilisé est un tube démontable de grande puissance; le vide est assuré par une pompe primaire rotative à palettes et deux pompes secon-

daires à diffusion, une à mercure et une à huile.

La cathode est constituée par un filament incandescent de tungstène. L'anticathode est un bloc de cuivre creusé d'un canal parcouru par un courant

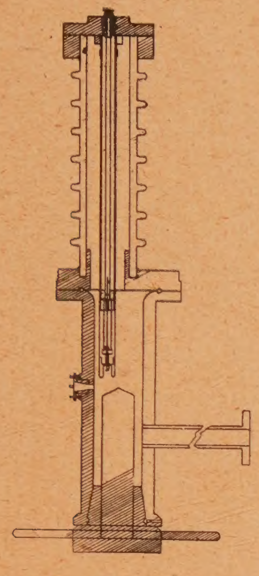


Fig. 1.

d'eau assurant le refroidissement. Sa partie supérieure comporte quatre faces facilement interchangeables sous vide par rotation de toute la pièce anticathodique autour de son axe, au moyen d'un gros rodage graissé.

L'installation comporte un réservoir de vide d'une dizaine de litres et un relais assurant, lorsque les pompes secondaires ne suffisent plus à maintenir le vide, la mise en marche automatique de la pompe rotative et son arrêt, lorsque le vide primaire est redevenu convenable.

Un groupe convertisseur donne, à partir du courant monophasé, un courant triphasé de 220 V qui est ensuite transformé en courant de voltage élevé réglable, puis redressé par six kénotrons. On peut faire varier la tension de 15 à 100 kV.

J'ai utilisé un spectrographe à focalisation par cristal courbé de Mlle Cauchois [3]. Le cristal est une lame de mica courbée sous 20 cm de rayon. Le système réflecteur utilisé est constitué par les plans ($\bar{2}01$) qui font, avec la normale à la surface, un angle de $4°56'$; la constante réticulaire est $2d = 5{,}3$ Å. Au cours de mon travail, j'ai dû diaphragmer le cristal jusqu'à délimitation d'une région régulière donnant des raies fines.

2. — Recherche des conditions les meilleures pour l'obtention des spectres.

Écran. — TECHNIQUE DE PRÉPARATION. — L'oxyde de dysprosium dont je me suis servi m'a été donné en partie par Mlle Cauchois qui l'avait reçu de M. Urbain, en partie par M. Trombe qui l'a obtenu par fractionnements successifs d'un mélange de terres rares. Je les remercie tous deux bien vivement.

La première idée qui vient à l'esprit pour la réalisation de l'écran est de déterminer la quantité d'absorbant nécessaire par unité de surface et d'essayer de l'étendre d'une manière uniforme sur 1 cm² de papier gommé. On se rend vite compte que chaque papier ne peut recevoir qu'une quantité déterminée d'absorbant en relation avec l'épaisseur et la qualité de sa gomme. Il n'est pas possible de dépasser une certaine quantité pour laquelle la gomme ne colle plus et si l'on met une quantité inférieure à celle-là, il est difficile d'obtenir une couche uniforme. On peut aussi étendre, d'une manière uniforme de l'absorbant sur un papier non gommé et coller ensuite sur cette surface un papier gommé. L'inconvénient est que l'on a ainsi deux épaisseurs de papier, pour une seule d'absorbant. Le mieux est donc, je crois, de disposer d'un jeu de papiers gommés avec lesquels on peut réaliser toutes les épaisseurs d'absorbant désirables par interposition d'un choix convenable de plusieurs d'entre eux.

ÉPAISSEUR OPTIMUM DE L'ÉCRAN, D'APRÈS SANDSTRÖM. — Soient :

I_0, l'intensité du rayonnement incident;

I, $\frac{\tau}{\rho}$ l'intensité transmise et le coefficient d'absorption massique avant la crête;

I_1, $\frac{\tau_1}{\rho}$ l'intensité transmise et le coefficient d'absorption après la crête;

x, la masse d'élément absorbant par centimètre carré d'écran.

On a les relations

— avant la crête,

$$I = I_0 e^{-\frac{\tau}{\rho}x};$$

— après la crête,

$$I_1 = I_0 e^{-\frac{\tau_1}{\rho}x}.$$

Sandström [4] pose que le cas le plus favorable, d'observation de la discontinuité est celui pour lequel les intensités, de chaque côté de la crête ont des valeurs telles que leur différence soit maximum. Le cas se produit pour

$$i = I_1 - I = I_0\left(e^{-\frac{\tau_1}{\rho}x} - e^{-\frac{\tau}{\rho}x}\right) \text{ maximum},$$

c'est-à-dire lorsque $\frac{di}{dx} = 0$.

On trouve

$$x = 2,3 \frac{\log_{10} \frac{\tau}{\rho} - \log_{10} \frac{\tau_1}{\rho}}{\frac{\tau}{\rho} - \frac{\tau_1}{\rho}}.$$

Valeur des coefficients d'absorption. — Entre le coefficient électronique et le coefficient massique d'absorption existe la relation

$$\tau_e = \frac{\tau}{\rho} \frac{1}{Z} \frac{A}{N}.$$

N, nombre d'Avogadro;
A et Z, masse et numéro atomiques de l'élément absorbant.

On en tire

$$\frac{\tau}{\rho} = (\tau_e N) \frac{Z}{A}.$$

D'après les travaux de Jönsson [5], on obtient le coefficient massique d'absorption pour la branche γ de la courbe $\frac{\tau}{\rho} = f(\lambda)$ en multipliant la valeur qu'il aurait pour la branche K par le rapport $\frac{E_\gamma}{E_k}$, E_γ et E_k étant les énergies des niveaux γ et K.

Les tables de Jönsson donnent $(\tau_e N)_k$, en fonction de $Z\lambda$,

λ, longueur d'onde de la discontinuité en angström.

Calculons x pour la crête L_1, qui est la plus difficile à voir.

Dans le cas du dysprosium :

$$Z\lambda = 66 \times 1,362 = 89,892.$$

On trouve sur les tables

$$(\tau_e N)_K \sim 6000.$$

Le calcul donne, pour les niveaux d'énergie,

$$E_K = 53680 \text{ eV}, \quad E_{L_1} = 9048 \text{ eV}, \quad E_{L_{II}} = 8567 \text{ eV}.$$

On a donc

$$\frac{\tau}{\rho} = 6000 \frac{66}{162,5} \frac{9048}{53680} = 410,75,$$

$$\frac{\tau_1}{\rho} = 6000 \frac{66}{162,5} \frac{8567}{53680} = 388,92,$$

$$x = 2,3 \frac{2,61358 - 2,58986}{410,75 - 388,92} = 2,5 . 10^{-3} \text{ g : cm}^2.$$

Discussion de la formule de Sandström. — La comparaison des clichés obtenus avec un écran ayant l'épaisseur précédemment calculée et un écran beaucoup plus épais me permet de dire que la formule de Sandström n'est pas valable pour le procédé utilisé. Pour qu'elle le soit, il faudrait, en effet, comme le fait remarquer Marie-Louise Allais [6], qu'il y ait proportionnalité entre l'intensité du rayonnement transmis et la grandeur enregistrée. Or, on admet que la densité optique S d'une plaque noircie aux rayons X n'est proportionnelle à l'énergie reçue que jusqu'à $S = 1,3$ pour devenir ensuite proportionnelle au logarithme de l'énergie. D'autre part, la systématisation de Jönsson dont on se sert pour le calcul des coefficients d'absorption n'est pas rigoureusement vraie pour les sauts d'absorption partiels d'un groupe de niveaux de même nombre quantique n.

Si, comme Marie-Louise Allais, on envisage la déviation enregistrée au microphotomètre, on trouve, pour $I = f(x)$ et $I_1 = g(x)$, deux exponentielles s'écartant indéfiniment l'une de l'autre dans la région des x positifs. On a donc intérêt à prendre un écran aussi épais que le permettent les temps de pose.

Épaisseur convenable déterminée par l'expérience. — J'ai pris des clichés en augmentant progressivement l'épaisseur de l'écran. Un ensemble d'écrans comportant 10 mg de dysprosium par cm² m'a donné un résultat convenable. Le cliché que j'ai passé au microphotomètre a été ainsi obtenu.

Cependant pour pointer L_1, j'ai dû prendre un cliché avec un écran de 13 mg : cm².

Fond continu et régime du tube. — On a intérêt à utiliser un fond continu aussi intense que possible; cette intensité varie comme le numéro atomique de l'élément émissif. J'ai utilisé le tungstène, se trouvant sur l'une des faces de l'anticathode.

Tension la plus favorable. — Pour que les discontinuités soient visibles, il ne faut pas que le phénomène de l'absorption soit masqué par un fond continu produit par un rayonnement de longueur d'onde plus courte, c'est-à-dire apparaissant dans un ordre supérieur à celui dans lequel on travaille.

Les discontinuités se placent dans un domaine compris entre 1300 et 1600 u. x. Il faudrait donc opérer avec un voltage tel que le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 800 u. x. ne soit pas excité. On devrait avoir $V < 16$ kV.

Or, comme le montage avec lequel j'ai travaillé ne permet pas de rester d'une manière permanente au-dessous de 16 kV et comme, d'autre part, les discontinuités L_{II} et L_{III} sont très apparentes, c'est surtout pour L_I ($\sim$ 1362 u. x.) qu'il convient de prendre des précautions. Il suffit donc d'éviter un rayonnement du deuxième ordre sur la bande comprise entre 1300 et 1400 u. x., c'est-à-dire qu'il faut éviter d'exciter un rayonnement $\lambda < 700$ u. x. J'ai donc travaillé sous un voltage inférieur à 18 kV.

On arrive à se maintenir aux environs de 16-17 kV sans que le groupe convertisseur chauffe. Le débit du tube est alors de 27 à 28 mA, c'est-à-dire un peu supérieur au débit habituel; mais, au cours de poses de 35 à 60 mn effectuées à ce régime, l'anticathode n'a pas souffert.

3. — Raies de référence.

Les discontinuités du dysprosium se placent de telle façon dans l'échelle des longueurs d'onde, qu'une seule des raies d'émission données par les quatre faces de l'anticathode a pu être utilisée : c'est la raie $K\beta_1$ du cuivre, 1389,36 u. x., servant à la détermination de L_I. Je n'ai pas pu, d'autre part, mettre sur l'anticathode les produits de mon choix qui auraient donné des raies convenables, car j'aurais risqué de salir l'intérieur du tube qui a été construit pour les anticathodes massives et non pour des produits volatils exigeant des nettoyages fréquents.

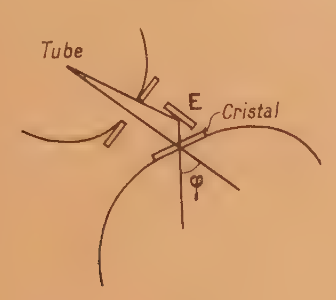


Fig. 2.

Une unique solution me restait : fixer les repères par fluorescence; c'est ce qui devait constituer la partie la plus importante de mon travail. J'ai, tout d'abord, essayé d'observer l'émission par fluorescence en plaçant un écran presque tangentiellement au faisceau émis par une anticathode de tungstène de façon que la partie irradiée soit vue du cristal. J'ai dû renoncer à ce procédé :

— d'une part, parce que le montage ayant été réglé de façon à avoir le maximum de luminosité, on ne pouvait plus mettre, entre la fenêtre et le cristal, qu'un écran de taille trop petite dans une partie peu lumineuse du faisceau. L'obtention des raies aurait nécessité des poses très longues qui ne s'accommodaient point des courtes poses suffisantes à l'obtention des discontinuités. L'écran n'étant pas assez éloigné du rayon moyen du faisceau direct, on ne pouvait pas non plus permettre au rayonnement de fluorescence d'irradier le cristal, à l'exclusion du faisceau direct;

— d'autre part, l'angle φ du rayon moyen du faisceau direct et du rayon moyen du faisceau de fluorescence était grand; la moindre irrégularité du cristal risquait de se traduire par des résultats non homogènes.

J'ai donc dû me résoudre, après avoir solidement fixé le cristal et le châssis, à déplacer l'ensemble du spectrographe et à régler d'une façon telle que les positions relatives écran-cristal-châssis en fluorescence soient les mêmes que les positions relatives fenêtre-cristal-châssis en rayonnement direct. De cette façon les rayons moyens des faisceaux direct et de fluorescence attaquaient le cristal sous un même angle. J'ai pu obtenir les raies K de fluorescence des éléments de numéro atomique inférieur à 41, jusqu'au zirconium compris.

Voici, avec les temps de pose nécessaires, les diverses raies de référence dont je me suis servi, chacune ayant été enregistrée sur le cliché par pose séparée au moyen d'un écran distinct :

Gallium $K\alpha_1$, en 1er ordre (écran de Ga).........	Raie de fluorescence	1337,33 u. x.	1 h. 1/2
Discontinuité L_I.			
Cuivre $K\beta_1$, en 1er ordre.........................	Raie d'émission	1389,36 u. x.	2 min.
Zinc $K\alpha_1$, »	» de fluorescence	1432,22 »	1 h. 1/4
» $K\alpha_2$, », écran de Zn	» »	1436,04 »	»
Discontinuité L_{II}.			
Nickel $K\beta_1$, en 1er ordre.......................	Raie de fluorescence	1497,08 u. x.	2 h.
Zirconium $K\alpha_1$, en 2e ordre (écran d'oxyde de Zr)..	» »	1568,60 »	4 h.
Discontinuité L_{III}.			
Cobalt $K\beta_1$, en 1er ordre (écran de cobalt)........	Raie de fluorescence	1617,48 u. x.	2 h.

Les raies de fluorescence ainsi obtenues sont nettes et fines.

Le fond continu est négligeable.

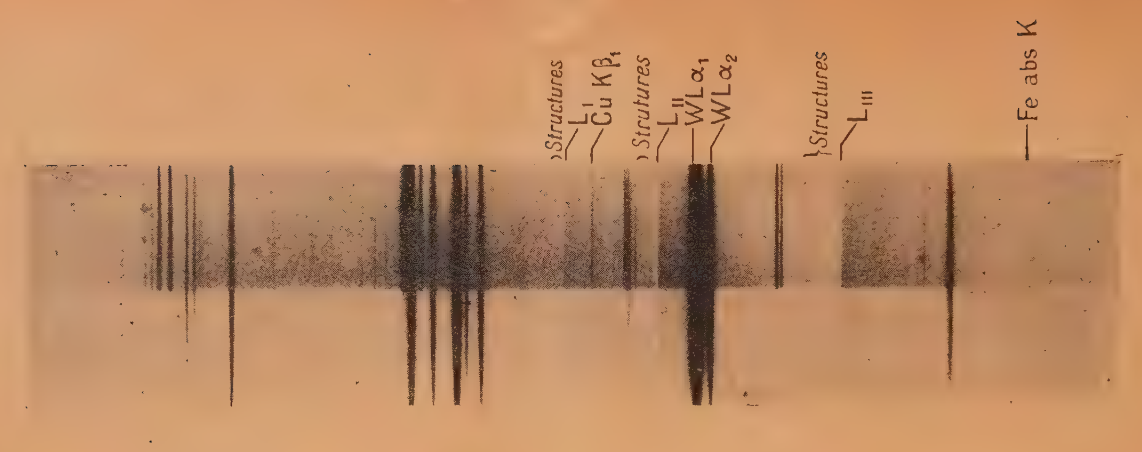
Les poses sont malheureusement fort longues : 11 à 12 h au total pour chaque cliché.

4. — Analyse des spectres d'absorption.

On aperçoit sur les clichés obtenus (voir *Pl. I*, B) quatre discontinuités d'absorption qui sont, dans l'ordre des longueurs d'onde croissantes : L_I, L_{II}, L_{III} du dysprosium et K du fer (1740 u. x.); cette dernière discontinuité provient du fer contenu dans le mica utilisé. On constate souvent que ces cristaux en contiennent (Fe abs. K visible sur *Pl. I*, A).

Les discontinuités L_{II} et L_{III} sont très nettes; il n'en est pas de même de L_I que je n'ai pas pu pointer directement au comparateur sur les clichés; j'ai dû les passer au microphotomètre et c'est sur les microphotogrammes obtenus que j'ai mesuré la longueur d'onde de L_I.

L_{II} et L_{III} présentent, du côté des grandes fréquences, des raies blanches très nettes, mais on ne



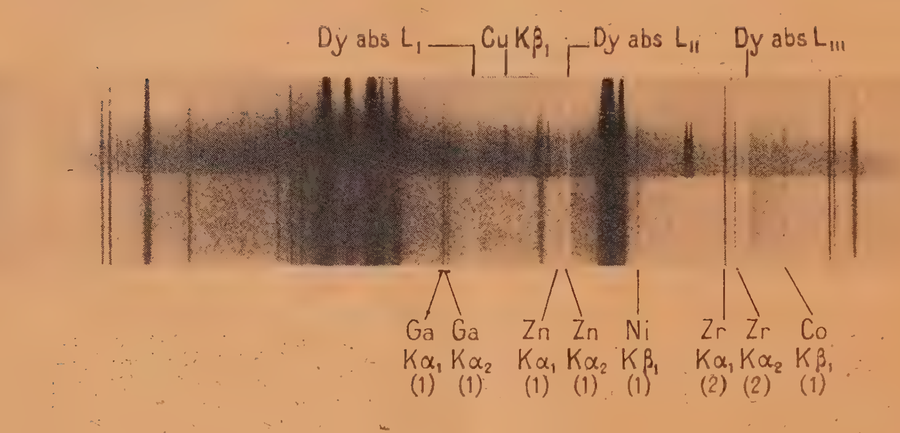


Planche I, A et B.

TABLEAU A.

Bandes.	λ (en u. x.). Corck.	Nishina et Werner.	λ (en u. x.).	Écart moyen.	$\frac{\nu}{R}$	Δ $\frac{\nu}{R}$	eV.	P.
L_I Discontinuité	1362	1364,8	1365,51	–	667,35	0	0	–
Minimum 1	–	–	1363,7	–	668,2	0.9	12	8
Maximum 2	–	–	1361,3	–	669,4	2.1	28	8
Minimum 3	–	–	1356,5	–	671,7	4.4	60	8
Maximum 4	–	–	1353,5	–	673,2	5.9	80	8
L_{II} Discontinuité	1435	1441,4	1441,49	0,06	632,17	0	0	–
Raie blanche 1	–	–	1440,5	–	632,60	0.43	6	2
Maximum 2	–	–	1436,8	–	634,2	2	27	7
Minimum 3			1434		635,5	3,3	45	7
L_{III} Discontinuité	1576	1587,6	1588,25	0,04	573,75	0	0	–
Raie blanche 1	–	–	1587,2	–	574,13	0,37	5	0,8
Maximum 2	–	–	1585,5	–	574,75	1	13	1,5
Minimum 3	–	–	1584,4	–	575,15	1,4	19	3
Maximum 4	–	–	1583,3		575,5	1,8	24	3
Minimum 5	–	–	1581,5	–	576,2	2,5	34	4
Maximum 6	–	–	1580	–	576,7	3		9

peut qualifier de raie blanche l'étroite bande claire qui accompagne L_{I} du même côté. Les trois discontinuités présentent du côté des grandes fréquences des structures plus ou moins nettes suivant les épreuves, que nous étudierons plus loin et dont les longueurs d'onde ont pu être mesurées pour L_{II} et L_{III} directement sur les clichés et pour L_{I}, à la règle sur des reproductions photographiques agrandies (voir *Pl. I*, A).

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le Tableau A. J'ai calculé les distances énergétiques qui séparent les maxima et minima constituant les structures, des discontinuités voisines.

Les longueurs d'onde de L_{I} et L_{II} sont données à 0,15 u.x. près. Celle de L_{III} est donnée à 0,12 u.x. près.

La précision est inférieure pour les divers maxima et minima des structures. Elle est de 1 u. x. pour les structures de L_{I}

Structures de L_{II} :

Pour la raie blanche I 0,15
» le maximum 2 et le minimum 3 qui suivent .. 0,5

Structures de L_{III} :

Pour la raie blanche.................................. 0,15
» le premier maximum 2 0,2
» le minimum 3, le maximum 4 et le minimum 5.. 0,5
» le dernier maximum 6............................ 1

Structures. — Elles sont constituées par des bandes alternativement claires et sombres, accompagnant les discontinuités du côté des grandes fréquences. Selon les vues de M. L. Brillouin, lorsque l'atome fait partie d'un réseau cristallin, il doit être considéré comme soumis aux forces de liaison de ce réseau.

L'électron libéré ne pourrait se propager librement à son intérieur, il y aurait une série de niveaux lâches ou de bandes d'énergie qui lui seraient alternativement permises ou interdites.

La relation entre les positions énergétiques de ces bandes et la structure du réseau permettent de comprendre l'existence des structures d'absorption.

TABLEAU B.

Comparaison des résultats trouvés par l'auteur pour les structures d'absorption L_{I} de l'oxyde de dysprosium avec ceux trouvés pour les structures d'absorption K pour le même corps par Mlle Manesco.

STRUCTURES DE L_{I}.							STRUCTURES DE K.						
Bandes.	λ (en u. x.).	Précis.	$\frac{\nu}{R}$	Δ $\frac{\nu}{R}$	Δ eV.	Lim. Δ (eV).	Bandes.	λ (en u. x.).	Précis.	$\frac{\nu}{R}$	Δ $\frac{\nu}{R}$	Δ eV.	Lim. Δ (eV).
Discontinuités.	1365,51	0,1	667,34	0	0	–	Discontinuités.	230,00	–	3962	0	0	–
Minimum.....	1363,7	1	668,2	0,9	12	4 20							
Maximum.....	1361,3	1	669,4	2,1	28	20 36							
Minimum.....	1356,5	1	661,7	4,4	60	52 68	Minimum.....	229,8	0,05	3965	3	41	29 53
Maximum.....	1353,5	1	673,2	5,9	80	72 88	Maximum.....	229,6	0,1	3969	7	95	71,5 118,5
							Minimum.....	229,3	0,2	3974	12	162	115 209
							Maximum.....	229	0,2	3979	17	230	183 277

Selon Kronig, les structures d'absorption d'un élément appartenant à un système cristallin déterminé sont directement liées aux constantes réticulaires. Ainsi, la distance des maxima et des minima d'intensité à la discontinuité principale varie pour les métaux comme l'inverse du carré de l'arête élémentaire. Des éléments ayant des structures cristallines analogues doivent avoir des structures d'absorption semblables. Les processus d'absorption doivent faire intervenir les mêmes niveaux finaux $P_{II,III}$ pour K et L_{I}; j'ai fait un rapprochement entre les résultats obtenus pour les structures accompagnant la discontinuité L_{I} et ceux trouvés pour les structures accompagnant la discontinuité K par Mlle Manesco [18] pour le même corps : oxyde de dysprosium. C'est l'objet du Tableau B. On peut admettre que les résultats concordent, la très petite dispersion en fréquence n'ayant proba-

blement pas permis à Mlle Manesco l'observation du premier minimum et du premier maximum au voisinage de la discontinuité K.

Les processus d'absorption doivent faire intervenir les mêmes niveaux finaux $O_{IV,V}$ pour les discontinuités L_{II} et L_{III}. On peut donc comparer les résultats trouvés pour les structures d'absorption de ces discontinuités. Les raies blanches correspondent bien, le maximum 2 et le minimum 3 observés pour L_{II} correspondent respectivement aux maximum 4 et minimum 5 observés pour L_{III}.

Les valeurs trouvées pour les distances énergétiques séparant les bandes de structure de la discontinuité correspondante du dysprosium se placent entre celles indiquées pour Yb 70 et Gd 64 par Dolejsek et Hylmar [17] dans leur étude des structures de L_{III} des terres rares en fonction du numéro atomique.

On ne peut d'ailleurs pas être trop exigeant, car les valeurs rapportées dans le travail de ces auteurs sont des moyennes entre les valeurs trouvées pour des oxydes et pour des oxalates.

Je n'ai pu observer d'autres bandes dans les structures de L_{II} parce que j'étais gêné par des raies d'émission du tube que je ne pouvais éviter.

La précision des distances énergétiques entre la discontinuité et les bandes de structure est indiquée dans la colonne de droite marquée P du Tableau A.

B. — SPECTRE L D'ÉMISSION DU DYSPROSIUM.

Introduction. — Les longueurs d'onde des raies d'émission du dysprosium ont déjà été mesurées par Moseley [7], Siegbahn et Friman [8], U. Hjalmar [9] et Coster [10].

Les valeurs retenues par Siegbahn dans son traité figurent dans le Tableau C.

Tableau C.

Transition.		Raie.	Valeurs traité de Siegbahn.	Valeurs de Mlle Cauchois.	λ (en u. x.).	Écart moyen.	Écart max.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
L_I	M_{II}	β_4	1716,7	–	1717,$_{47}$	0,06	0,12	530,5$_8$	23,034
	M_{III}	β_3 insép. de β_6	1677,7	–	1678,$_{66}$	0,06	0,11	542,8$_5$	23,299
	M_{IV}	β_{10}	–	–	1604,$_{11}$	0,21	0,36	568,$_{084}$	23,834
	M_V	β_9	–	–	1596,$_{43}$	0,11	0,30	570,$_{817}$	23,891
	N_{II}	γ_2	1420,3	–	1419,$_{84}$	0,10	0,20	641,$_{81}$	25,333
	N_{III}	γ_3	1413,9	–	1413,$_{48}$	0,10	0,15	644,7$_0$	25,390
	$O_{II,III}$	γ_4 insép. de γ_4'	1371,4	–	1371,$_{75}$	0,08	0,15	664,3$_8$	25,775
L_{II}	M_{IV}	β_1	1706,6	–	1767,$_{09}$	0,05	0,10	533,8$_1$	23,104
	N_I	γ_5	1515,2	–	1515,$_{10}$	0,13	0,30	601,$_{45}$	24,524
	N_{IV}	γ_1	1469,7	–	1469,$_{62}$	0,05	0,10	620,0$_7$	24,901
	O_{IV}	γ_6	–	–	1442,$_{80}$	0,18	0,3	631,$_{50}$	25,129
L_{III}	M_{IV}	α_2	1915,6	1915,96	1915,$_{93}$	0,03	0,08	475,6$_2$	21,808
	M_V	α_1	1904,6	1904,90	1904,$_{85}$	0,056	0,10	478,3$_9$	21,872
	N_I	β_6 insép. de β_3	1677,7	–	1678,$_{66}$	0,06	0,11	542,8$_5$	23,299
	N_V	β_2	1619,8	–	1620,$_{34}$	0,067	0,13	562,3$_9$	23,714
	O_I	β_7	1595,7	–	1601,$_{16}$	0,09	0,16	569,1$_3$	23,856
	$O_{IV,V}$	β_5	–	–	1589,$_{00}$	0,10	0,25	573,$_{45}$	23,946

Mlle Cauchois [11] a mesuré $L\alpha_1$, $L\alpha_2$ et $L\gamma_1$. Les valeurs qu'elle trouve figurent aussi dans le Tableau C.

Je me suis proposé dans ce travail de réviser les longueurs d'onde des principales raies d'émission du dysprosium.

Tube à rayons X. — Le tube que j'ai utilisé a déjà été décrit dans un travail de Mlle Cauchois et de M. Hulubei [12]. Vu les caractéristiques du générateur, le tube ne pouvait travailler que sous une tension fixe de 40 kV. J'ai alors dû modifier le générateur précédemment décrit par l'adjonction de

trois transformateurs afin de pouvoir faire varier la tension de 6 à 45 kV. La fenêtre de sortie du rayonnement est obturée par une mince feuille d'aluminium collée sur le corps du tube avec de la gomme laque.

Le vide est assuré par deux pompes à diffusion d'huile et une pompe rotative montées en série. Un jeu de pinces permet d'isoler deux circuits de pompage. On peut ainsi réaliser dans le tube un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure, grâce à la pompe rotative seule avant de mettre en action les pompes secondaires dont l'huile s'oxyderait trop si elles étaient utilisées avant que le vide soit assez poussé. On atteint ainsi un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg. Le refroidissement est fait par un courant d'eau qui traverse l'anticathode. Le laboratoire dispose pour ce montage d'un jeu assez complet d'anticathodes portant chacune, une pastille d'un corps différent. Elles peuvent être changées facilement au cours de la prise d'un même cliché. Pour cela, on isole le tube des pompes, on opère une rentrée d'air à son intérieur; on peut alors changer l'anticathode, on réalise ensuite un vide primaire avec la pompe rotative seule et l'on remet le tube en état de marche avec les pompes à diffusion d'huile. L'opération demande 10 à 15 mn. On peut ainsi utiliser des raies de référence diverses. Le produit se place sur une anticathode de cuivre. On trace tout d'abord au scalpel des rainures peu profondes sur la face de l'anticathode, que l'on graisse légèrement, on étend le produit très divisé en mince couche et l'on met une goutte de gomme laque. Afin de limiter autant que possible les dégagements, il faut, après avoir laissé sécher, démarrer à basse tension et à faible intensité et monter très lentement vers les conditions d'émission les plus favorables.

Spectrographes. — J'ai tout d'abord utilisé le spectrographe précédemment décrit. Je me suis également servi d'un spectrographe de même modèle mais comportant une lame de mica courbée sous 40 cm de diamètre afin, d'une part, de diminuer autant que possible l'importance du fond continu fourni par les poses longues nécessaires à l'obtention de références en troisième ordre dont je n'ai pas toujours pu éviter l'emploi et, d'autre part, pour disposer d'un pouvoir de séparation plus grand. Je ne suis tout de même pas arrivé à séparer $L\beta_3$ de $L\beta_6$.

Le cristal est une feuille de mica; j'ai utilisé les plans réticulaires ($\bar{2}01$).

Enregistrement des spectres. — J'ai fait les essais sur film Kodak double couche. Les spectres définitifs ont été enregistrés sur plaques superfulgur Guilleminot ou sur plaques isozénith Ilford.

ANALYSE DES SPECTRES D'ÉMISSION.

Emission $L\alpha_1$. — Elle est au centre d'une bande floue qui s'étend surtout vers les grandes longueurs d'onde (voir *Pl. II*, A et B). Cette émission a déjà été étudiée par Mlle Cauchois qui a mesuré plusieurs raies satellites [11].

Emission $L\beta_1$. — J'ai pu mesurer une raie satellite $L\beta'_1$ située du côté des grandes fréquences. Les mesures la concernant figurent dans le Tableau D. La longueur d'onde est donnée avec une précision de 0,15 u. x. (voir *Pl. II*, A).

TABLEAU D.
Émissions particulières au dysprosium (66).

	λ (en u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\Delta\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
Émission $L\beta_1$:					
$L\beta'_1$	$1700,_{16}$	$535,9_9$	2,18	23,151	0,047
$L\beta_1$	$1707,_{09}$	$533,8_1$	0	23,104	0
Val. du traité de Siegbahn : $L\beta'_1$.	$169_9,_2$	–	–	–	–
Émission $L\beta_2$:					
$L\beta_2$	$1620,_{34}$	$562,3_9$	0	23,714	0
$L\beta_{14}$	$1626,_{05}$	$560,4_2$	−1,97	23,673	−0,041
Val. du traité de Siegbahn : $L\beta_{14}$.	$162_5,_1$	–	–	–	–

Emission $L\beta_2$. — La raie large se prolonge également du côté des grandes longueurs d'onde par une bande floue très étendue qui se termine par un maximum très net constituant $L\beta_{14}$. La mesure de la longueur d'onde de cette raie figure au tableau D avec une précision de 0,15 u. x. K. W. de Langen [13] a montré que ces deux raies sont liées par le fait que si l'on trace une courbe donnant l'intensité de $L\beta_2$ en fonction du numéro atomique, les points représentant les terres rares sont au-dessous de cette courbe, mais s'y replacent si l'on ajoute à l'intensité de $L\beta_2$ celle de $L\beta_{14}$ (*Pl. II*, A et C).

Emission $L\gamma_2$. — Cette raie se présente également avec une bande floue du côté des grandes longueurs d'onde.

L'atome de dysprosium compte 66 électrons ainsi répartis 2, 8, 18, 18 + 9, 8 et 3. Il en manque 5 à la couche $N_{VI,VII}$ qui n'est complète que pour le 71 lutétium.

D'une façon générale, Coster et Druywestein [14] ont montré que l'élargissement de certaines raies vers les grandes longueurs d'onde n'apparaît que pour des éléments ayant des couches électroniques internes incomplètes.

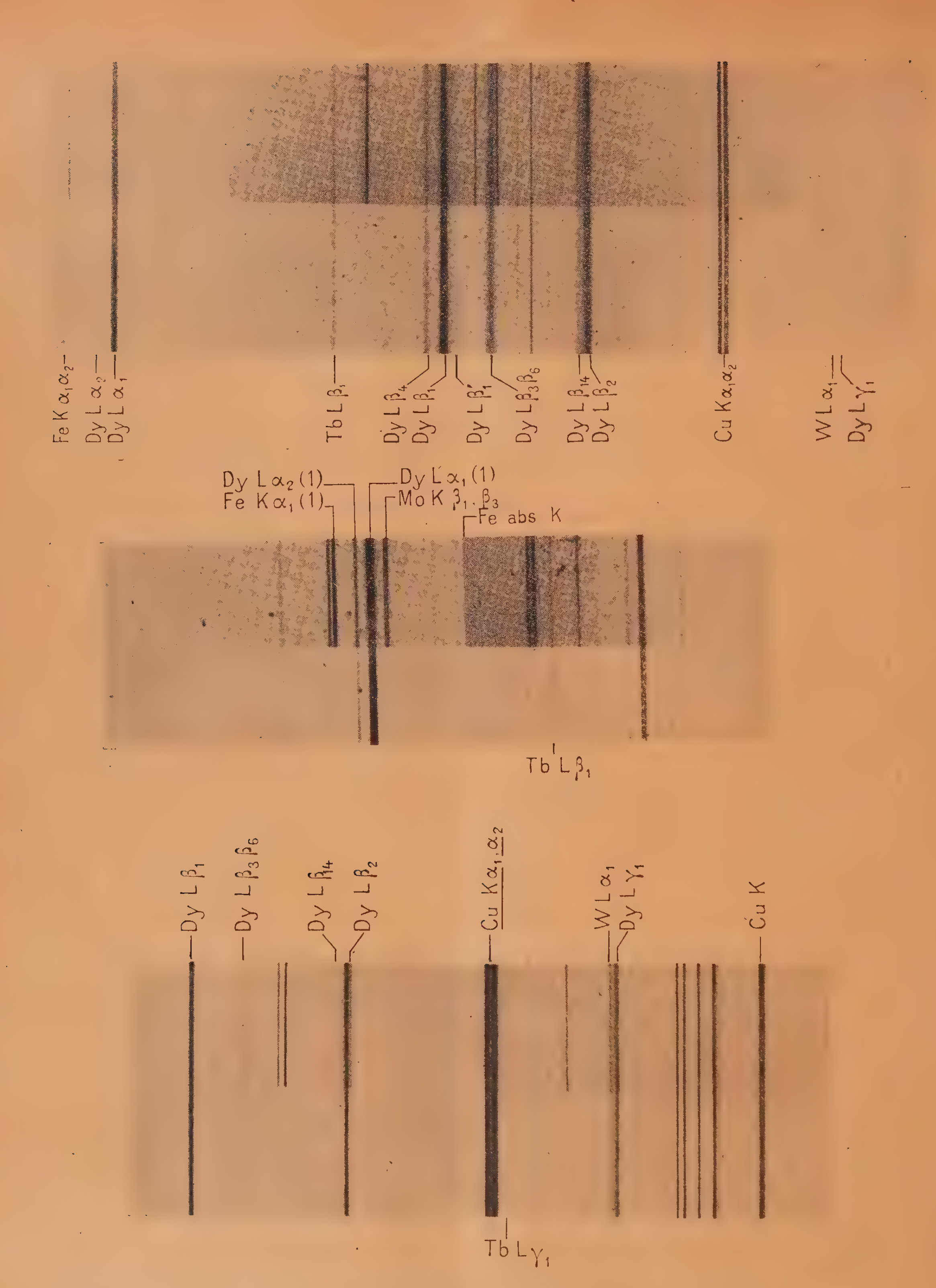


Planche II. A, B, C.

La raie $L\gamma_1$ est émise lorsqu'un électron tombe du niveau N_{IV} sur L_{II}.

La raie $L\beta_2$ est émise lorsqu'un électron tombe du niveau N_V sur L_{III}.

Il est possible d'expliquer l'élargissement de $L\gamma_1$ et de $L\beta_2$ d'après l'hypothèse de Van der Tuuk [15] par l'interaction des moments magnétiques de la couche $N_{VI,VII}$, incomplète comme nous l'avons vu, et de la couche $N_{IV,V}$ momentanément privée d'un électron.

TABLEAU E.

Calcul des niveaux de l'atome de dysprosium.

L_{III} : λ du point d'inflexion de la discontinuité : 1588,25 u. x. $\frac{\nu}{R} = 573,75$	$N_I = L_{III} - \beta_6 = 573,75 - 542,85 = (30,90)$ (*) $= L_{II} - \gamma_5 = 631,94 - 601,45 = 30,49$ $= 30,49$
$L_{II} - L_{III} = \beta_1 - \alpha_2 = 58,19$ $L_{II} = 631,94$ Autres doublets $L_{II} - L_{III}$: $\gamma_5 - \beta_6 = 58,64$ $\gamma_6 - \beta_5 = 58,05$ R. B. L_{II} — R. B. $L_{III} = 58,48$	$N_{II} = L_I - \gamma_2 = 666,19 - 641,81$ $= 24,38$
$L_I - L_{III} = \beta_9 - \alpha_1 = 92,42$ $= \beta_{10} - \alpha_2 = 92,46$ $L_I = 666,19$	$N_{III} = L_I - \gamma_3 = 666,19 - 644,70$ $= 21,49$
$M_I = L_{II} - \eta = 631,94 - 481,26$ (**) $= 150,68$	$N_{IV} = L_{II} - \gamma_1 = 631,94 - 620,07$ $= 11,87$
$M_{II} = L_I - \beta_4 = 666,19 - 530,58$ $= 135,61$	$N_V = L_{III} - \beta_2 = 573,75 - 562,39$ $= 11,36$
$M_{III} = L_I - \beta_3 = 666,19 - 542,85$ $= (123,34)$ (*)	$O_I = L_{III} - \beta_7 = 573,75 - 569,13$ $= (4,62)$ (***)
$M_{IV} = L_{III} - \alpha_2 = 573,75 - 475,62$ $= 98,13$	$O_{II,III} = L_I - \gamma_4' = 666,19 - 664,38$ $= (1,81)$ (*)
$M_V = L_{III} - \alpha_1 = 573,75 - 478,39$ $= 95,36$	$O_{IV,V} = L_{III} - \beta_5 = 573,75 - 573,45 = 0,30$ $= L_{II} - \gamma_6 = 631,94 - 631,50 = 0,44$ $O_{IV,V} = 0,37$
	$K = K\alpha_1 + L_{III} = 3387,2 + 573,75 = 3960,95$ $= K\alpha_2 + L_{II} = 3328,8 + 631,94 = 3960,74$ $K = 3960,85$

(*) La valeur $M_{III} = 123,34$, calculée à l'aide de la valeur de β_3, est probablement erronée du fait que je n'ai pu séparer β_3 de β_6.

Il en est de même de la valeur $N_I = 30,90$ calculée à partir de β_6 et c'est pourquoi il vaut mieux prendre : $N_I = L_{II} - \gamma_5 = 30,50$.

C'est encore la même chose pour $O_{II,III} = 1,81$, valeur calculée à partir de γ_4 inséparable de γ_4'.

(**) Valeur trouvée à partir de la longueur d'onde donnée par Mlle Cauchois pour $L\eta$ [11].

(***) Valeur probablement erronée, car j'ai été gêné dans la mesure de $L\beta_7$ par le bord noir d'une raie blanche voisine, due à des réflexions multiples dans le cristal.

Coster et Kronig [16] ont expliqué la présence d'autres satellites L par une ionisation supplémentaire de l'atome, qui serait provoquée par un effet photoélectrique interne composé du type Auger.

Le Tableau C donne les résultats des mesures des raies L observées. Comme l'indique ce tableau, la précision, qui est de 0,12 en moyenne pour les raies α et les principales β, de 0,15 pour les premières raies γ à l'exception de γ_2, pour laquelle je n'ai pu dépasser 0,2 u. x, diminue encore pour les raies plus

faibles et n'est plus que de 0,36 u. x. pour $L\beta_{10}$.

TABLEAU F.

Niveaux.	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Volts.
K	$396_0{,}_{85}$	62,935	$5367_1{,}_1$
L_I	$666{,}_{19}$	25,810	$902_7{,}_2$
L_{II}	$631{,}_{94}$	25,138	$8563{,}_{08}$
L_{III}	$573{,}_{75}$	23,944	$7774{,}_5$
M_I	$150{,}_{68}$	12,275	$204_1{,}_{78}$
M_{II}	$136{,}_{77}$	11,694	$185_3{,}_3$
M_{III}	$123{,}_{34}$	11,105	$167_1{,}_3$
M_{IV}	$98{,}_{13}$	9,906	$1329{,}_7$
M_V	$95{,}_{36}$	9,765	$129_2{,}_2$
N_I	$30{,}_{49}$	5,521	$41_3{,}_{15}$
N_{II}	$24{,}_{38}$	4,937	$33_0{,}_4$
N_{III}	$21{,}_{49}$	4,635	$29_1{,}_2$
N_{IV}	$11{,}_{87}$	3,445	$16_0{,}_8$
N_V	$11{,}_{36}$	3,370	$15_3{,}_9$
O_I	$4{,}_{62}$	2,149	$6_2{,}_6$
$O_{II,III}$	$1{,}_{81}$	1,345	$24{,}_5$
$O_{IV,V}$	$0{,}_{37}$	0,608	$5{,}_0$

TABLEAU G.
Raies d'émission du Tb.

	λ (en u. x.).	Écart moyen.	Écart max.	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
$L\beta_1$	1772,88	0,06	0,10	514,005	22,671
$L\gamma_1$	1527,28	0,05	0,10	596,66	24,426

J'ai été gêné dans la mesure de $L\beta_7$ par le bord noir d'une raie blanche voisine due à des réflexions multiples dans le cristal.

J'ai calculé les divers niveaux de l'atome de dysprosium (Tableaux E et F). La précision varie de 0,07 à 0,30 $\frac{\nu}{R}$ et de 0,95 à 5 eV.

Le produit utilisé contenait un peu de terbium, 65. J'ai pu mesurer les longueurs d'onde de $L\beta_1$ et $L\gamma_1$. Les valeurs sont données dans le Tableau G à 0,10 u.x. près (*Pl. II*, A et C).

Conclusion. — Ce travail m'a permis de préciser les longueurs d'onde des discontinuités d'absorption du dysprosium et des principales raies d'émission. Il a mis en évidence les structures d'absorption et j'ai pu mesurer les longueurs d'onde des diverses bandes. J'ai pu calculer les divers niveaux de l'atome, j'ai observé et mesuré $L\beta'_1$, satellite de $L\beta_1$ et $L\beta_{14}$, satellite de $L\beta_2$.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris. Le sujet m'a été proposé par Mlle Cauchois. Je la remercie de la bienveillance avec laquelle elle m'a guidé et des bons conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Mlle Manesco et Mme Le Blan de l'aide effective qu'elles m'ont apportée et de la bonne camaraderie que j'ai trouvé près d'elles.

Je remercie M. Godet, aide-technique qui m'a beaucoup aidé dans mon travail.

Manuscrit reçu le 15 décembre 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] COSTER, NISHINA et WERNER, Röntgenspektroskopie Über die Absorptions-spektren in der *L* serie der Elemente La (57) bis Hf (72). *Z Physik*, 1923, **18**, p. 207.
[2] J. M. CORK, Characteristic *L*-absorption of X rays for Elements of Atomics nos **62** to **77**; *Phys. Rev.*, 2e série, 1923, **21**, p. 326.
[3] Y. CAUCHOIS, *Thèse*, *Ann. de Physique*, 2e série, 1934, **1**, p. 215.
[4] A. SANDSTRÖM, *Zs. f. Phys.*, 1930, **65**, p. 635.
[5] E. JÖNSSON, *Dissert.*, Uppsala, 1928.
[6] Marie-Louise ALLAIS, *Cahiers de Physique*, 1942, n° **7**.
[7] MOSELEY, *Phil. Mag.*, 66e série, 1914, **27**, p. 703.
[8] SIEGBAHN, M. et E. FRIMAN, *Physik Z.*, 1916, **17**, p. 176.
[9] E. HJALMAR, *Z. Physik*, 1921, **7**, 341-350.
[10] D. COSTER, *Phil. Mag.*, 1922, **44**, p. 545-573.
[11] Y. CAUCHOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **205**, p. 519.
[12] *Disquisitiones mathematicæ et physicæ*, t. I, fasc. I, p. 144.
[13] K. W. DE LANGEN, *Physica*, 1940, **7**, p. 845.
[14] COSTER et DRUYVESTEIN, *Z. Phys.*, 1927, **40**, p. 765.
[15] VAN DER TUUK, *Dissert.*, Groningen, 1928.
[16] D. COSTER et R. DE L. KRONIG, *Physica*, 1935, **11**, p. 3.
[17] DOLEJSEK et M. HYLMAR, *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, p. 600.
[18] I. MANESCU, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1944.

ACTION DES NEUTRONS LENTS SUR L'AZOTE PAR LA MÉTHODE DE LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

Par Pierre CÜER.

Sommaire. — La statistique du calcul des sections de désintégration relative à l'action des neutrons sur des éléments imprégnés dans les émulsions sensibles concentrées est précisée. Les protons de recul, issus de neutrons non complètement retardés qui gênent la mesure des traces de particules de désintégration d'éléments à faible section efficace, exigent une plaque à grand pouvoir discriminateur.

Une émulsion à grains fins contenant $Na N_3$, est étudiée, par comparaison avec une émulsion au citrate de lithium. Le calcul du pouvoir d'arrêt de l'émulsion à l'azote pour les faibles énergies est indiqué. Après longue exposition, derrière 30 cm de paraffine à une source monochromatique D(1 MeV)+D il est trouvé que le rapport du nombre de neutrons d'énergie comprise entre 0,5 et 2,3 MeV, à celui des neutrons thermiques, est 1/13.

La section de transmutation de N_{sol} est $1,3.10^{-24}$ cm². Le Q de la réaction $N^{14}_{7}+n_l \rightarrow C^{14}_{6}{}^{*}+H^1_1$ est fixé à 0,6±0,03 MeV, en désaccord avec les mesures des chambres d'ionisation, mais en accord avec les mesures à la chambre Wilson.

L'action des neutrons sur les éléments peut 'étudier de deux manières principales avec la laque :

1° Les particules chargées enregistrées dans l'émulion, sous « mauvaise ou bonne géométrie », suivant e rendement de la réaction, sont émises sous l'action les neutrons dans des cibles minces.

2° Les réactions sont produites au sein de l'émulion sensible imprégnée d'un sel convenable de 'élément à étudier.

Alors que la première méthode fournit les groupes le particules produites, la deuxième indique, dans e cas des neutrons lents, la somme des parcours les particules émises dans des directions opposées. Cette dernière méthode est la plus sensible et se rête, en raison de son faible encombrement, à les mesures de comparaison quantitative entre es sections de transmutation des divers éléments. Précisons quelques caractéristiques de son emploi.

Étude statistique. — Le nombre de trajectoires lans un volume de plaque donné peut être déterminé concurremment avec la statistique des parcours. Un champ microscopique, particulièrement convenable, a un diamètre égal à 140 μ dans lequel il n'est guère possible de tolérer plus de 15 à 20 trajectoires et moins de une par cinq ou six champs, ce qui limite les possibilités de comparaison.

Si le sel utilisé est bien réparti dans l'émulsion, on peut considérer en première approximation, que le nombre de trajectoires par champ est régi par une loi statistique de Laplace-Gauss, d'erreur standard σ^2 = nombre moyen, n, de trajectoires par champ. Les irrégularités d'épaisseur de l'émulsion sensible (en moyenne de ± 1 μ pour : 40 μ) ajoutent une variance symétrique n'affectant pas a valeur de la moyenne. La précision statistique sera donc de l'ordre de $\frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{n}{N}}$ (N, nombre de champs considérés).

Si l'on convient de faire compter les trajectoires incomplètes à la surface de l'émulsion, le nombre de trajectoires perdues est pratiquement négligeable, même pour des immersions effectuées rapidement avant exposition; puisque la concentration d'équilibre du sel dans la gélatine s'établit généralement dans un temps inférieur à 1 mn, par pression osmotique, pour des émulsions dont l'épaisseur ne dépasse pas 40 μ. Pour des épaisseurs supérieures à 50 μ, l'antagonisme des pressions osmotiques et d'expansion empêchent pratiquement la pénétration des sels au fond de l'émulsion.

Nous avons trouvé, principalement en surface, certaines irrégularités de distribution de trajectoires dans les émulsions au nitrure d'azote indiquant une répartition peu homogène, variances dépassant quatre fois à certains endroits, la déviation standard.

Dans l'interprétation de la statistique des longueurs de trajectoires, nous devons considérer la diminution du pouvoir d'arrêt de l'émulsion résultant de l'introduction de quantités connues de sels moins lourds que Br Ag. Le cas de l'azote, de section de désintégration bien inférieure à celle du bore et du lithium, présente, *a priori*, certaines difficultés qui semblent fixer la limite d'utilisation de la plaque dans ce domaine.

Les sources de neutrons lents, à notre disposition, comportent naturellement une certaine proportion de neutrons d'énergie supérieure à l'énergie thermique. En effet le parcours libre d'un neutron thermique étant environ 15 fois plus petit qu'un neutron de 2 MeV, le nombre de neutrons lents présents dans une cavité de paraffine, est directement fonction du nombre de neutrons relativement rapides traversant une sphère d'environ

3,5 cm, concentrique à la cavité (Fermi). Ces neutrons fournissent dans l'émulsion un nombre de protons de recul de même ordre de grandeur que le nombre de trajectoires dues à l'azote.

Afin de différencier les protons de faible énergie [1] issus de la désintégration de l'azote et munis d'une extrémité fortement ionisante (C_{14}), des protons de recul, une émulsion concentrée, peu sensible, à grains fins, contenant une quantité maximum de Na N_3, compatible avec les propriétés mécaniques de l'émulsion, a été aimablement préparée par Mrs Ilford Ltd (0,233 g de N par centimètre cube). Le lithium, élément dont la section de transmutation (70.10^{-24} cm² [2] est la plus voisine de celle de l'azote a été choisi comme terme de comparaison dans une émulsion géométriquement identique, mais plus sensible, contenant 26 mg de Li par centimètre cube, sous forme de citrate de Li, sel choisi en raison de sa faible absorption d'eau.

Pouvoir d'arrêt de l'émulsion. — Le calcul du pouvoir d'arrêt d'une émulsion pour des particules d'une énergie faible, comme celle de nos petits protons, présente de grandes difficultés. Comme la vitesse de la particule considérée est alors bien inférieure à celle des électrons externes du Br Ag, l'approximation de Born utilisée dans les calculs théoriques, n'est plus valable. Le temps que met la particule dans la traversée du nuage électronique d'un atome ne peut en effet plus être considéré comme très court par rapport à la période de révolution des électrons. Dans les émulsions ordinaires, on ne peut déjà plus tenir le pouvoir d'arrêt comme constant pour $v < 1,5.10^9$ cm : s. Dans les émulsions concentrées, l'influence du Br Ag présent, en grosse quantité, apporte une variation de l'ordre de 20 pour 100 pour $0 < v < 1,5.10^9$ cm : s, théoriquement mal définie. Il est naturellement incorrect d'extrapoler toute valeur de pouvoir d'arrêt dans cette région, d'autant plus, pour des particules différentes, malgré un certain usage dans la littérature (par exemple *voir* Demers, *Phys. Rev.*, 1946, 70, p. 974). Nous disposons dans cette région de deux points expérimentaux bien définis pour les émulsions concentrées Ilford donnés par les mesures :

a. Des tritons de la réaction :

$$Be_4^9 + H_1^2 \text{ (1 MeV)} \rightarrow Be_4^8 + H_1^3.$$

A 90° des deutons incidents sur la cible mince de Be; les tritons ont une énergie de 3,63 MV soit 9,3 cm d'air; un parcours mesuré dans l'émulsion B_1 égal à 57,8 μ. Des protons de même vitesse auraient un parcours trois fois moindre soit 3,1 cm d'air et 19,3 μ. Le pouvoir d'arrêt dépendant uniquement de la vitesse est $\sim$ 1606.

b. La mesure des particules α émises par Sm^{148} [3] nous donne : $\frac{R_0}{R} \sim 1.610$. En comparant cette dernière valeur à celle que nous avons calculée autre part [4] vers $v = 10^9$ cm : s et qui est 1.520; nous constatons, comme il faut nous y attendre, un écart important.

La méthode consiste alors à calculer les valeurs du pouvoir d'arrêt de notre émulsion à l'azote, connaissant sa formule. Nous confrontons ensuite quelques points de la courbe aux valeurs expérimentales tirées de mesures directes (α du Po par exemple) et nous admettons que le rapport des pouvoirs d'arrêt expérimentaux des deux émulsions considérées, « concentrée ordinaire » et à « l'azote », est identique à celui des valeurs calculées, ce qui est pratiquement exact à 1 pour 100 près, vers 10^9 cm : s.

L'affinité de Na et N étant faible et les niveaux électroniques des atomes peu changés dans le cristal, nous considérons comme additifs les pouvoirs d'arrêt différentiels relatifs de Na et N dans Na N^3. Comme $Z_{Na} = 11$, le calcul du pouvoir d'arrêt de Na doit être confirmé par une interpolation entre Ne et Mg de S mieux connus. $S_{Na} = 1,315$ et 1,365 pour $v = 10^9$ cm : s et $v = 1,5.10^9$ cm : s. Ces valeurs donnent pour $v = 1,5.10^9$ cm : s $\frac{\Delta R_0}{\Delta R} = 1720$ et $\frac{R_0}{R} = 1650$, ce qui fait prévoir pour les α du Po une diminution du pouvoir d'arrêt d'environ 5 pour 100 sur celui relatif aux émulsions concentrées ordinaires. Nous avons déterminé la longueur expérimentale moyenne des α du Po égale à 23 μ dans notre émulsion. Les traces ayant affecté seulement la surface de l'émulsion, la faible différence trouvée entre la diminution expérimentale et calculée du pouvoir d'arrêt peut s'expliquer par une contraction un peu plus importante des couches superficielles de l'émulsion à l'azote; une partie du nitrure d'azote cristallisé se dissolvant au cours du processus de révélation et fixage. La distorsion relativement importante des traces contenues dans la couche supérieure de l'émulsion, appuie cette suggestion.

A une énergie voisine de 0,52 MeV pour les protons, le rapport des pouvoirs d'arrêt moyens $\frac{R_0}{R}$ par rapport à l'air pour l'émulsion concentrée et pour celle au nitrure d'azote est ainsi trouvé égal à 1,055. Le point expérimental du Sm dans les concentrées est situé sur la courbe à $v = 10^9$ cm : s, pour cette valeur, le pouvoir d'arrêt relatif à l'air ne dépend encore sensiblement que de la vitesse, $\frac{R_0}{R}$ moyen dans notre émulsion est donc $\sim$ 1525 pour 10^9 cm : s, ce qui indique, à cette vitesse, une diminution du pouvoir d'arrêt un peu supérieure à 5 pour 100, provoquée par l'introduction d'une quantité relativement faible de Na N_3 (0,28 g : cm³).

Conditions expérimentales. — Les plaques étaient situées dans un même plan perpendiculaire

au faisceau de neutrons monocinétiques de D + D, retardés par 30 cm de paraffine, épaisseur choisie de façon à éliminer le plus possible de neutrons rapides susceptibles de donner des protons de recul dans l'H de la gélatine, tout en conservant une proportion de neutrons lents suffisante. Le temps d'exposition calculé pour donner un nombre maximum de traces pouvant être comptées dans la plaque du lithium, était de 160 mn, avec une tension de 920 000 V et une intensité de $40\,\mu$A sur la cible.

Le développement est un peu plus lent que pour les plaques C_2, sa régularité et celle du fixage sont assurées par un dispositif à secousses (1). La face sensible des plaques étant disposée en regard du fond des cuves pour permettre une évacuation rapide du Br Ag et du sel incorporé. Le révélateur et le fixateur sont changés plusieurs fois au cours du processus après rinçage.

Observations. — La discrimination des petits protons de transmutation est grandement facilitée par la présence de hampes courtes et riches en grains dues à C_{14} dont l'ionisation est intermédiaire entre une fin de trajectoire α et un début de trace de fission. En outre, les parties métalliques dans l'exposition ayant été réduites au minimum, le « scattering » provoqué par la paraffine rend une dispersion angulaire de $\pm$ 30° autour de la direction moyenne des neutrons horizontaux émis, très improbable. Les protons de recul dans l'émulsion sont effectivement situés dans une direction préférentielle.

La faible sensibilité de notre émulsion permet une exposition dix fois plus importante sans que le fond provoqué par les rayons γ ne devienne gênant, alors qu'en 160 mn, le voile dans l'émulsion au lithium est déjà considérable.

Importance des neutrons rapides présents. — Le spectre continu des neutrons non complètement ralentis par chocs multiples avec les H de la paraffine qui sont susceptibles de donner des protons de recul mesurables s'étend d'environ de 0,4 à 2,3 MeV. La section d'inter-action neutron-proton due à peu près uniquement aux chocs dans ce domaine, croît à mesure que la longueur d'onde des neutrons incidents se rapproche des dimensions nucléaires. La plus grande partie des protons de recul est comprise entre 0,5 et 1,5 MeV. En prenant la moyenne des résultats expérimentaux trouvés [5] dans ce domaine pour la part imputable à H, nous utilisons une section de transformation neutrons-protons moyenne de $\sigma_H = 6.10^{-24}$ cm², l'erreur possible pouvant atteindre 20 pour 100.

La section de désintégration du Li commun par les neutrons lents est $\sigma' = 70.10^{-24}$ cm² [6], $\sigma = 3\,000.10^{-24}$ cm² pour Li_6, il vient :

$$\frac{N}{N'} = \frac{n}{n'}\,\frac{\sigma'}{\sigma}\,\frac{M'}{M}$$

(N, N', nombre de neutrons d'énergie $> 0,5$ MeV et thermiques; n, n', nombre de trajectoires correspondantes par champ; M, M', nombre d'atomes de H et de Li par centimètre cube).

Expérimentalement :

$$\frac{n}{n'} \sim \frac{1}{15}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{N}{N'} \sim \frac{1}{13}.$$

La méthode renseigne également sur le spectre des neutrons ralentis par différentes épaisseurs de paraffine et peut rendre de grands services notamment en radiobologie.

Section efficace de désintégration de l'azote par les neutrons lents. — Valeur expérimentale de $\frac{n_{Li}}{n_N} \sim 16,2$ (n_{Li}, n_N, nombre de trajectoires par champ, pour les émulsions au Li et à N)

$$\sigma_n = \sigma_{Li}\frac{n_N}{n_{Li}}\,\frac{M_{Li}}{M_N}.$$

D'après les données Ilford, sur la composition des plaques $\frac{M_{Li}}{M_N} = \frac{52}{233}$, d'où $\sigma_N \sim 1,3.10^{-24}$ cm².

Cette valeur, probablement par défaut, est cependant un peu supérieure à $\sigma = 10^{-24}$ cm², trouvée par Burcham et Goldbaber [7] et $1,2.10^{-24}$ cm² trouvée par Lapointe et Rasetti [8]. L'élément de comparaison pour ces auteurs était le bore; tandis que les premiers trouvent $\sigma_N = 1/300$, de la section du bore alors peu déterminée, les derniers trouvent 1/500, en choisissant une valeur moyenne de $\sigma_B = 600.10^{-24}$ cm². En outre une petite partie des désintégrations de l'azote dans nos plaques provient de l'action des neutrons non thermiques dont la section de transmutation a été fixée précédemment par E. Baldinger et P. Huber [9] à $0,4.10^{-25}$ cm². L'effet d'interférence joue certainement un rôle assez important dans le milieu dense de l'émulsion sensible imprégnée, mais la correction à apporter pour retrouver la section de l'azote gazeux est difficile à préciser dans l'état actuel de notre technique, nous pouvons cependant supposer que cette valeur est un peu trouvée par défaut.

Réaction produite. — C'est la seule réaction expérimentalement connue fournissant des protons à partir de neutrons lents. En effet, la différence des masses de C^{14} et N^{14} est supérieure à la différence $n^1 - H^1$, soit 0,8 MeV, et les protons de faible énergie émis ont encore une certaine probabilité de traverser la barrière de potentiel.

$$B_5^{10} + n^1 \rightarrow Be_4^{10} + H_1^1$$

(1) Aimablement mis au point par G. P. S. Occhialini.

La réaction est énergétiquement possible mais pas encore observée en raison de sa très faible probabilité en comparaison de la production des α. Après quelques controverses [10] la réaction a été définitivement établie à $N_7^{14} + n_1 \rightarrow C_6^{14*} + H_1^1 + Q$. Le Q de la réaction varie selon les auteurs : 0,55 [1], 0,62 [10], 0,71 [11].

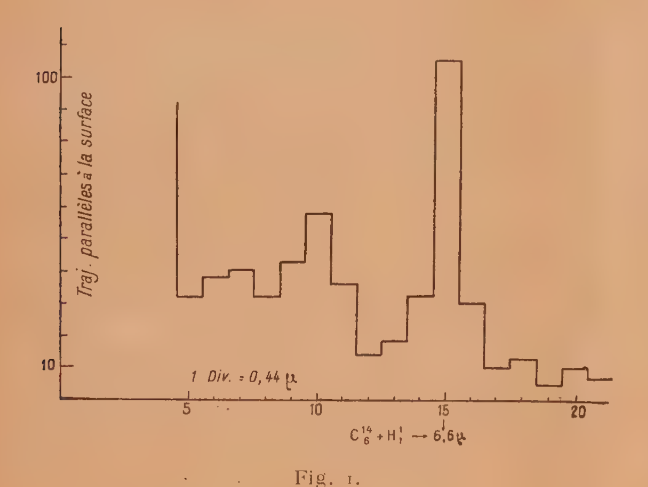


Fig. 1.

La figure 1 indique une valeur probable de 6,6 μ pour la somme des parcours de protons et C^{14}. En attribuant à l'émulsion le même pouvoir d'arrêt relatif à l'air, à vitesse égale [12] pour C^{14} que pour les α et protons, en adoptant la courbe « parcours en fonction de la vitesse » pour C de Wrenshall [13], le parcours de C^{14} est environ = 0,14 μ. Le parcours moyen des protons correspond à 9,85 mm, en utilisant la courbe « parcours énergie » de Livingston et Bethe [14], ce qui donne $Q = 0{,}555 . \frac{15}{14} \sim 0{,}6$ meV, valeur voisine de 0,62 déduite des mesures effectuées à la Chambre de Wilson [15]. La précision de l'étalonnage absolu de nos mesures réalisé par recoupement à l'aide de trois échelles micrométriques précises différentes (Leitz, Cooke, Zeiss) est ~ 1 pour 100, celle de la statistique pure ~ 2 pour 100. Le bon accord de nos valeurs calculées du pouvoir d'arrêt avec les mesures expérimentales effectuées par ailleurs sur des émulsions identiques nous indique une fluctuation voisine de 2 pour 100 dans le nombre que nous utilisons pour la transformation des parcours dans l'émulsion en ceux dans l'air. Compte tenu de l'approximation faite dans le calcul du parcours de C^{14}, nous croyons notre Q exact à ± 5 pour 100, soit $Q = 0{,}6 \pm 0{,}03$ MeV. Des Q, respectivement égaux à 0,55 et 0,71, nécessiteraient, dans nos mesures, des pouvoirs d'arrêt de 1320 et 1880, qu'il est impossible de prendre en considération. L'étalonnage des chambres d'ionisation pour ces faibles énergies est certainement très sujet à fluctuations.

La netteté et le grand pouvoir de discrimination de l'émulsion permettent de percevoir, principalement sur des plaques exposées sans paraffine, un grand nombre des noyaux de recul, C^{12}, N^{14} et O^{16}. Leur vitesse maximum, par choc direct, est, pour C^{12} frappé de plein fouet, $2{,}8 . 10^8$ cm : s, représentant un parcours d'environ dans l'air 2 mm, dans l'émulsion 1,3 μ. Une comparaison quantitative avec les reculs du lithium n'a pas été tentée en raison des sensibilités différentes des émulsions.

En plus de son emploi pour le calcul de l'ionisation de l'air et des tissus, la réaction peut être utilisée pour doser des quantités très importantes de neutrons.

Je suis très reconnaissant à M. le Docteur Powell des nombreux conseils reçus au cours de ce travail et des facilités matérielles qui m'ont été généreusement accordées, tant pour l'obtention des plaques que pour leur étude.

Je remercie M. D. L. Livesey d'avoir bien voulu me faciliter l'exposition des plaques au tube à haute tension de 1 MeV de Cambridge.

Manuscrit reçu le 5 mars 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] O. Huber, P. Huber, P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta*, 1940, **13**, p. 209 et 212.
[2] Mitchell, *Phys. Rev.*, 1936, **49**, p. 453.
[3] Cüer, Lattès, *Nat.*, 1946, **158**, p. 197.
[4] P. Cüer, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, p. 1121.
[5] Zinn, Seely, Cohen, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 260; Amaldi, Bocciarelli, Trabacchi, *Ricer. Scient.*, 1940, **11**, p. 121.
[6] Livingston et Bethe, *Rev. of Mod. Phys.*, 1937, **9**, p. 340.
[7] *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, p. 632.
[8] *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 554.
[9] *Helv. Phys. Acta*, 1939, **12**, p. 330.
[10] Bonner et Brubaker, *Phys. Rev.*, 1936, **49**, p. 778 et 226; 1935, **48**, p. 465.
[11] Barschall, Battat, *Phys. Rev.*, 1946, **70**, p. 245.
[12] Knipp et Teller E., *Phys. Rev.*, 1941, **59**, p. 659.
[13] *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 1095.
[14] *Rev. of Mod. Phys.*, 1937, **9**, p. 268.
[15] *Voir* [10] et Feather, *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **136**, p. 709. — Kurie, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, p. 97. — Meitner, Philipp, *Naturwiss.*, 1932, **20**, p. 929; 1933, **86**, p. 484.

LOIS DE PROBABILITÉ EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE

Par Edmond ARNOUS.
Institut Henri-Poincaré.

Sommaire. — La Mécanique ondulatoire dispose de deux méthodes : la première, la méthode classique, qui repose sur l'équation de Schrödinger et le calcul des matrices, a connu des succès éclatants qui lui valurent une sorte de monopole dans la physique de l'atome et de la molécule. Mais elle ne s'applique en toute rigueur qu'aux opérateurs bornés et ceux-ci ne se rencontrent guère en Mécanique ondulatoire. La seconde par contre, la méthode de Neumann, qui repose sur l'algèbre des familles spectrales, est mathématiquement inattaquable. Malheureusement, elle est inutilisable dans les applications. Si l'on songe au rôle que joue la puissance de l'instrument mathématique dans le développement des théories physiques, on comprend alors l'intérêt que présenterait une méthode qui réunisse les qualités du formalisme de Neumann et du formalisme classique. La *méthode* proposée ici les réunit sans doute en partie. Elle substitue aux familles spectrales leurs transformées de Fourier-Stieltjes U_s. Les multiples propriétés des opérateurs U_s et la grande maniabilité des *fonctions caractéristiques* (ψ, U_s, ψ) des lois de probabilités correspondantes, lui permettent de traiter un certain nombre de problèmes avec une brièveté sans doute difficile à surpasser. On en donne quelques exemples (¹).

L'un des résultats essentiels de la Physique quantique est qu'il est impossible d'observer un système atomique sans le perturber d'une manière incontrôlable. Une observation, si bien conçue soit-elle, laisse donc nécessairement dans l'ombre tout un aspect de la réalité. Il est impossible dans ces conditions, de prévoir avec certitude les résultats de nos mesures; nous devons nous contenter de formuler nos prévisions dans le langage du calcul des probabilités.

La Mécanique ondulatoire a justement pour mission de nous en fournir le moyen. Malheureusement elle utilise des méthodes qui représentaient bien, il y a vingt ans, le dernier cri de la physique, mais qui apparaissent aujourd'hui tout à fait démodées à côté des procédés actuels de la théorie de l'espace de Hilbert et de la théorie des probabilités.

Or, il est probable que si l'on parvenait à faire bénéficier ces méthodes des progrès réalisés par ces deux théories, on aurait peut-être en main un instrument plus puissant, capable, non pas de vaincre les difficultés que rencontre aujourd'hui la Mécanique ondulatoire, mais de mettre mieux en lumière certains aspects de ces difficultés.

Je crois donc qu'il n'est pas sans intérêt de reprendre systématiquement le formalisme de la Mécanique ondulatoire, du point de vue de la théorie de l'espace de Hilbert et surtout du point de vue de la théorie des probabilités, et d'essayer de le mettre en harmonie avec les tendances actuelles de ces deux théories.

Je suis parvenu jusqu'ici à mettre sur pieds une méthode, qui permet, je crois, d'atteindre les résultats élémentaires de la Mécanique ondulatoire plus directement et plus rapidement que les méthodes usuelles. C'est elle qui fait l'objet de ce Mémoire. Je tâcherai tout à l'heure d'en donner une idée d'ensemble.

A. **Critique des méthodes usuelles.** — Mais auparavant, je crois qu'il n'est pas inutile de refaire ici brièvement le procès des méthodes que nous employons en Mécanique ondulatoire, afin de bien nous convaincre de leur insuffisance.

a. Que nos méthodes soient insuffisantes, c'est ce qui saute aux yeux en étudiant le plus simple de tous les opérateurs, la coordonnée x.

En effet, nos méthodes reposent essentiellement sur l'équation aux valeurs propres

$$A\psi = a\psi.$$

Or, si $A = x$, cette équation n'a pas de solution. D'une façon précise,

$$(x - a)\psi = 0$$

a bien une solution, c'est la fonction $\psi = \delta(x - a)$ nulle partout, sauf au point $x = a$. Mais δ ne diffère de zéro qu'en un point. Elle représente donc, dans

(¹) Dans ce Mémoire, je ne cherche pas à rassembler des résultats nouveaux. Je me contente de donner une vue d'ensemble du domaine exploré dans ma thèse de doctorat (Paris, Centre de documentation universitaire, 1946).

l'espace de Hilbert, le même élément que la solution partout nulle (2).

b. Passons maintenant à l'opérateur le plus simple après x, c'est-à-dire à la quantité de mouvement p_x, et considérons l'équation

$$p_x \psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\psi = a\psi.$$

Nous avons l'habitude de dire qu'elle a pour solution l'onde

$$= \exp -\frac{2\pi i}{h} ax,$$

mais que cette solution n'est pas de carré sommable. En réalité, elle n'a pas de solution du tout. Nous verrons en effet tout à l'heure que si l'on suppose p_x self-adjoint, $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$ doit désigner, non pas la dérivée ordinaire, mais la dérivée forte (3), c'est-à-dire une fonction $\psi'(x)$ de carré sommable et telle que

$$\lim_{\Delta x \to 0} \int \left| \frac{\psi(x+\Delta x)-\psi(x)}{\Delta x} - \psi'(x) \right|^2 \mathrm{d}x = 0.$$

Or, si l'on remplace $\psi(x)$ par $\exp -\frac{2\pi i}{h} ax$ et $\psi'(x)$ par $\frac{2\pi i}{h}\, a \exp -\frac{2\pi i}{h} ax$, l'intégrale précédente est infinie quel que soit Δx. Par suite, $\exp \frac{2\pi i}{h} ax$ n'a pas de dérivée forte et l'équation $p_x \psi = a\psi$ n'a pas de solution (4).

c. Ainsi, qu'il s'agisse de l'opérateur x ou de l'opérateur p_x, notre formalisme est inutilisable.

(2) L'introduction d'une solution infinie au point a et nulle ailleurs (fonction de Dirac), ne fait évidemment qu'empirer les choses, puisqu'en faisant intervenir le point à l'infini du plan, on se place dans le plan compact. Or, dans le plan compact, la mesure banale, nous voulons dire la mesure invariante (mesure de Haar), n'est pas celle de Lebesgue. Nous sortons ainsi complètement du formalisme de la Mécanique ondulatoire. Mais, bien entendu, l'usage que l'on fait de la fonction de Dirac, lorqu'on l'abrite sous un signe somme, peut être facilement justifié, soit à l'aide des intégrales de Dirichlet, soit à l'aide des répartitions de Laurent Schwartz. Comme fonction propre de l'opérateur x, par contre, il ne saurait être justifié.

(3) Ainsi, les dérivées partielles qui interviennent dans les équations d'ondes de la Mécanique ondulatoire, ne sont pas des dérivées ordinaires, mais, en général, des dérivées fortes.

(4) On a bien essayé de tourner la difficulté en introduisant les différentielles propres. Mais les différentielles propres de quoi ? puisque l'équation $p_x \psi = a\psi$ n'a pas de solution. Évidemment, si l'on suppose p_x hermitien et non self-adjoint, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ peut désigner la dérivée ordinaire, l'équation a une solution exponentielle et l'on peut parler de différentielle propre. Mais si l'on a ainsi tourné la difficulté pour p_x, il est impossible d'en faire autant pour l'opérateur x. Il est donc impossible de conserver à l'équation aux valeurs propres son universalité, du moins dans le formalisme de l'espace de Hilbert.

A quoi tiennent ces difficultés ? Essentiellement au fait que les opérateurs x et p_x, et, d'une façon générale, les opérateurs à spectres continus, *ne sont pas bornés* (5). Un formalisme qui repose sur l'équation aux valeurs propres ne peut être qu'un formalisme pour opérateurs bornés, et comme on ne rencontre guère en Mécanique ondulatoire d'opérateurs bornés, il ne faut pas nous étonner de voir sans cesse notre formalisme en défaut.

Nous avons vu tout à l'heure ce qui se passait pour l'équation aux valeurs propres. Mais des difficultés analogues surgissent dans l'emploi des matrices. En toute rigueur, on ne doit pas utiliser les matrices dans l'étude des opérateurs non bornés, si bien que dans les traités modernes sur l'espace de Hilbert (6) on ne parle plus du tout de matrices.

Si nous voulions pousser la critique jusqu'au bout, nous devrions même nous attaquer à des équations aussi simples que $AB = BA$ ou $AH - HA = 0$, qui définissent respectivement la permutabilité et les intégrales premières. Si on les regarde de près, en effet, on s'aperçoit qu'elles sont à proprement parler dépourvues de sens, puisqu'en général AB et BA ne sont pas définies dans le même domaine; $AB\psi$ peut être de carré sommable sans que $BA\psi$ le soit. Tout ceci est d'ailleurs connu.

Ainsi, l'insuffisance de nos méthodes ne saurait être mise en doute. Elle apparaît dans tous les domaines de la Mécanique ondulatoire, pour les opérateurs les plus simples et jusque dans ses fondements : l'équation aux valeurs propres et les matrices.

B. **Recherche d'une méthode.** — Le problème est alors de savoir s'il ne suffirait pas de mettre nos méthodes en harmonie avec les tendances actuelles de la théorie de l'espace de Hilbert et de la théorie des probabilités, pour voir disparaître nos difficultés.

Ceci n'aurait rien d'étonnant, en effet, puisque les difficultés auxquelles se sont heurtées ces deux théories sont à peu près les nôtres.

Tout d'abord, si nous voulons mettre nos méthodes en harmonie avec les tendances actuelles de la théorie de l'espace de Hilbert, nous devons, nous nous en doutons bien, abandonner complètement l'usage des matrices et des systèmes de base, laisser dans l'ombre l'équation aux valeurs propres, les fonctions propres et les opérateurs hermitiens et introduire, comme le font tous les traités de l'espace de Hilbert, les familles spectrales E_x.

Si nous voulons, de plus mettre nos méthodes en harmonie avec les tendances actuelles de la théorie des probabilités, nous devrons nous intéresser, non pas à des éléments trop particuliers, comme les

(5) C'est-à-dire définis pour toute fonction de carré sommable.

(6) *Cf.* par exemple, B. v. Sz. Nagy, *Spektral Darstellung linearer Transformationen*, Berlin, Springer, 1942.

valeurs propres ou le spectre de raies de la grandeur à étudier, mais *nous intéresser directement à sa loi de probabilité*, à la loi de probabilité dans son ensemble, sans dissocier, comme on le fait, le problème des spectres et celui des probabilités qui lui sont attachées.

Nous sommes alors conduits, semble-t-il à un formalisme analogue à celui de von Neumann, dans lequel la loi de probabilité qui représente les prévisions de l'observateur est donnée par sa fonction de répartition (7)

$$\mu(\mathbf{x}) = \int \bar{\psi} E_{\mathbf{x}} \psi \, d\tau.$$

Malheureusement un tel formalisme est inutilisable dans la pratique, parce qu'il est impossible de préciser la forme analytique de $E_{\mathbf{x}}$ pour les grandeurs usuelles de la Mécanique ondulatoire.

Nous voici donc, semble-t-il, dans une impasse : D'un côté une méthode incorrecte, mais pratique de l'autre une méthode correcte, mais incapable de résoudre des problèmes concrets.

Comment en sortir ? Le problème est facile à formuler. Il s'agit de conserver dans son ensemble le formalisme de Neumann, mais de remplacer les familles spectrales par des opérateurs plus simples.

Or ceci est possible : Dans les problèmes ou les fonctions de répartitions sont trop difficiles à manier, on utilise souvent un artifice dont Paul Lévy a révélé l'extrême fécondité. On remplace les fonctions de répartitions par leurs transformées de Fourier-Stieltjes

$$\Phi(s) = \int e^{2\pi i s \mathbf{x}} \, d\mu(\mathbf{x}),$$

qu'on appelle *fonctions caractéristiques*.

Nous pouvons utiliser ici un artifice analogue, et remplacer les familles spectrales par leurs transformées de Fourier-Stieltjes

$$U_s = \int e^{2\pi i s \mathbf{x}} \, dE_{\mathbf{x}},$$

dont les propriétés sont bien connues, depuis les travaux de M. H. Stone (8).

Le formalisme auquel on est conduit conserve toutes les qualités de celui de Neumann, sans en avoir les défauts. Il ne fait intervenir, en effet, ni les opérateurs hermitiens, ni les familles spectrales, mais uniquement des opérateurs unitaires U_s qui sont très simples pour les opérateurs les plus simples de la Mécanique ondulatoire.

C'est ce formalisme que je vais exposer maintenant aussi simplement que possible. Pour être plus clair, je vais me placer d'abord dans un cas particulier.

C. **Une solution.** — *a.* Considérons les transformations qui font passer de $\psi(x)$ à $\psi(x - s)$, c'est-à-dire les transformations induites, dans l'espace fonctionnel, par les translations $x \to x - s$ le long de Ox, et posons

$$\psi(x - s) = U_s \psi(x) \qquad (-\infty < s < \infty).$$

Ces transformations possèdent des propriétés remarquables.

En effet, elles sont *unitaires*, ce qui est presque évident, puisqu'elles conservent les longueurs. La longueur du « vecteur » $\psi(x - s)$, c'est-à-dire

$$\int |\psi(x - s)|^2 \, dx,$$

est égale à celle de $\psi(x)$, c'est-à-dire à

$$\int |\psi(x)|^2 \, dx.$$

Fig. 1.

Dans ces conditions, la « courbe » décrite par l'extrémité du « vecteur » $\psi(x - s)$, quand s varie, est une courbe sphérique, et, si l'on suppose ψ normé, elle se trouve sur la sphère de rayon un.

Calculons le cosinus de l'angle de $\psi(x)$ et $\psi(x - s)$. C'est tout simplement le produit scalaire de $\psi(x)$ par $\psi(x - s)$

$$\int \overline{\psi(x)} \psi(x - s) \, dx,$$

c'est-à-dire le produit de composition de $\bar{\psi}$ par $\check{\psi}$, en désignant par $\check{\psi}$ la fonction $\psi(-x)$

$$\cos\theta = \bar{\psi} \star \check{\psi}.$$

Or, le produit de composition est une fonction continue (9). *L'angle θ varie donc d'une façon continue.*

(7) J. v. Neumann, *Les principes de la Mécanique quantique*, trad. Proca, Paris, Alcan, 1946. La fonction de répartition est la probabilité de trouver un résultat inférieur à $\mathbf{x}$. La variable aléatoire x sera désignée en caractères gras.

(8) M. H. Stone, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 1930, **16**, p. 172-175 et *Ann. of Math.*, 1932, **33**, p. 643-648.

(9) Le produit de composition de deux fonctions de carré sommable est une fonction du type L^∞, c'est-à-dire une fonction continue, qui peut être obtenue comme limite uniforme de fonctions continues, nulles pour $|x|$ très grand.

Nous pouvons préciser encore. En effet, considérons deux valeurs de s, appelons-les s_1 et s_2 et calculons $U_{s_1} U_{s_2} \psi(x)$

$$U_{s_1} U_{s_2} \psi(x) = U_{s_1} \psi(x - s_2) = \psi(x - s_2 - s_1).$$

Or, $\psi(x - s_2 - s_1)$ peut encore s'écrire $U_{s_1+s_2}(x)$. Il y a donc deux façons d'atteindre $\psi(x - s_1 - s_2)$; on peut l'atteindre directement au moyen de $U_{s_1+s_2}$. Mais on peut aussi passer de $\psi(x)$ à $\psi(x - s_1)$ à l'aide de U_{s_1} et de $\psi(x - s_1)$ à $\psi(x - s_1 - s_2)$ à l'aide de U_{s_2}. C'est ce qu'on exprime en disant que *les transformations U_s forment un groupe*; et comme l'angle θ est une fonction continue de s, on dit que *le groupe est continu* (10).

Ceci est intéressant, parce qu'un *théorème de Stone* nous apprend qu'un tel groupe peut être engendré tout entier par une transformation infinitésimale.

Il est clair ici, en effet, qu'après un nombre suffisamment grand de transformations $U_{\Delta s}$ voisines de l'identité, nous sommes sûrs de pouvoir atteindre n'importe quel vecteur $\psi(x - s)$. Pour trouver notre transformation infinitésimale, il suffit alors d'écrire que, pour les petites valeurs de Δs, $U_{\Delta s}$ diffère de 1 d'une quantité très petite que nous pouvons écrire sous la forme $A . \Delta s$, ou plutôt $iA . \Delta s$, si nous voulons que A soit self-adjoint.

A peut donc être calculé en cherchant la limite de

$$\frac{U_{\Delta s} - 1}{i \, \Delta s} \qquad \text{quand} \quad \Delta s \to 0.$$

Il s'agit, bien entendu, de la limite définie par la topologie de l'espace de Hilbert, c'est-à-dire de la limite forte. Or, A sera la limite forte de $\frac{U_{\Delta s} - 1}{i \, \Delta s}$, si la limite ordinaire de

$$\int \left| \frac{U_{\Delta s} - 1}{i \, \Delta s} \psi(x) - A \psi(x) \right|^2 \mathrm{d}x$$

est nulle quand $\Delta s \to 0$, c'est-à-dire encore, en posant $\Delta s = - \Delta x$, si

$$\lim_{\Delta x \to 0} \int \left| \frac{\psi(x + \Delta x) - \psi(x)}{- i \, \Delta x} - A \psi(x) \right|^2 \mathrm{d}x = 0.$$

Nous retrouvons, au facteur i près, l'expression qui nous a servi tout à l'heure à définir la dérivée forte de ψ.

Finalement, nous voyons que *le groupe des transformations $\psi(x) \to \psi(x - s)$ peut être engendré tout entier par la transformation infinitésimale*

$$A = i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x},$$

(10) En réalité, la continuité de cos θ exprime la continuité faible. Mais ici, la continuité faible entraîne la continuité forte.

c'est-à-dire, exprimée en unités $\frac{h}{2\pi}$, la transformation à l'aide de laquelle on représente en Mécanique ondulatoire la composante de *la quantité de mouvement suivant* Ox.

Le problème se pose alors de savoir s'il est plus facile d'étudier la loi de probabilité de la quantité de mouvement à l'aide des transformations $\psi(x) \to \psi(x - s)$, ou à l'aide de leurs transformations infinitésimales $\psi(x) \to i \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$.

Nous allons voir qu'elle est plus facile à étudier directement sur les transformations $\psi(x) \to \psi(x - s)$. Pour cela reprenons l'expression du cosinus de l'angle des deux vecteurs $\psi(x)$ et $\psi(x - s)$

$$\cos \theta = \int \overline{\psi(x)} \, \psi(x - s) \, \mathrm{d}x$$

et désignons-la par $\Phi(s)$. Elle jouit de propriétés remarquables. En effet, choisissons n valeurs de s, appelons-les $s_1, s_2, \ldots s_n$, et n nombres complexes, appelons-les $c_1, c_2, \ldots, c_n$; enfin formons l'expression

$$\begin{aligned}
&\sum_{ij} \overline{c_i} c_j \Phi(s_j - s_i) \\
&= \sum_{ij} \overline{c_i} c_j \int \overline{\psi(x)} \, \psi(x - s_j + s_i) \, \mathrm{d}x \\
&= \int \sum_i \overline{c_i \psi(x - s_i)} \sum_j c_j \psi(x - s_j) \, \mathrm{d}x \\
&= \int \left| \sum_i c_i \psi(x - s_i) \right|^2 \mathrm{d}x.
\end{aligned}$$

Elle est visiblement toujours positive ou nulle, quel qu'ait été le choix des s_i et des c_i. Une fonction continue qui jouit de cette propriété, c'est ce qu'on appelle *une fonction du type positif*. Or, un *théorème de Bochner* (11) nous apprend qu'il existe une correspondance biunivoque entre les fonctions de ce type et les fonctions de répartition μ. Cette correspondance est définie dans le cas général par la transformation de Fourier-Stieltjes, dont nous avons déjà parlé

$$\Phi(s) = \int e^{2\pi i s \mathbf{x}} \mathrm{d}\mu(\mathbf{x}),$$

et, pour les répartitions « à densité » ρ, par la transformation, bien connue, de Fourier

$$\Phi(s) = \int e^{2\pi i s \mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}\mathbf{x};$$

cos θ *représente donc en réalité une loi de probabilité.* Quelle est cette loi ? Il est facile de voir que c'est une loi à densité. En effet, posons

$$\Phi = \mathfrak{T} \rho \qquad \text{et} \qquad \rho = \mathfrak{T}^{-1} \Phi$$

(11) S. Bochner, *Vorlesungen über Fouriersche Integrale*, Leipzig, 1932, p. 74.

et essayons de calculer

$$\rho = \mathfrak{F}^{-1}\overline{\psi} \star \overset{\vee}{\psi}.$$

Comme la transformée d'un produit de composition est égale au produit des transformées de chacun des facteurs,

$$\rho(\mathbf{x}) = \mathfrak{F}^{-1}\psi\, \mathfrak{F}^{-1}\overset{\vee}{\psi} = |\mathfrak{F}\psi|^2.$$

C'est un résultat bien connu : la probabilité pour que la quantité de mouvement ait une valeur comprise entre $\mathbf{x}$ et $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ est égale à $|\mathfrak{F}\psi|^2 d\mathbf{x}$.

Résumons ce que nous venons de dire : nous sommes partis des transformations $\psi(x) \to \psi(x - s)$. Nous avons remarqué qu'elles étaient unitaires et qu'elles formaient un groupe continu engendré par la transformation infinitésimale $\psi(x) \to i\frac{d\psi}{dx}$, c'est-à-dire par la transformation à l'aide de laquelle on représente, en Mécanique ondulatoire, la quantité de mouvement. Nous avons ensuite remarqué que le cosinus de l'angle des deux vecteurs $\psi(x)$ et $\psi(x - s)$ était une fonction du type positif et qu'il représentait, par suite, une loi de probabilité. Nous avons enfin vérifié qu'il s'agissait bien de la loi de densité $|\mathfrak{F}\psi|^2$.

b. Eh bien, ce que nous venons de faire dans un cas particulier, nous allons le transposer dans le cas général :

1. Au lieu de représenter une grandeur mécanique par une transformation

$$\psi(x) \to A\psi(x),$$

où A est un opérateur self-adjoint, nous la représenterons par une famille de transformations unitaires

$$\psi(x) \to U_s\psi(x)$$

formant un groupe continu, c'est-à-dire par une famille de transformations unitaires soumises aux deux conditions

$$U_{s_1+s_2} = U_{s_1} U_{s_2}$$

et $\int \overline{\psi}\, U_s \psi\, d\tau$ est continue (12).

2. Ensuite, nous considérons le produit scalaire

$$\Phi(s) = \int \overline{\psi}\, U_s \psi\, d\tau,$$

qui est visiblement du type positif, comme la *fonction caractéristique de la loi de probabilité de cette grandeur mécanique*. Tel est le formalisme que nous utiliserons désormais.

En fait, on peut l'étendre à des espaces un peu plus généraux que l'espace des fonctions de carrés sommables, afin de ne pas avoir à préciser le nombre des dimensions, qui peut être, si l'on veut, plus grand que le dénombrable (*espaces euclidiens généraux*).

On peut aussi l'étendre, et ceci est plus intéressant, au cas où s ne varie plus entre $-\infty$ et $+\infty$, mais seulement sur une partie de la droite numérique. On peut présenter la théorie avec toute la généralité désirable, *en se plaçant dans des groupes abéliens localement compacts*. Si G désigne le groupe dont x est l'élément, s un caractère de ce groupe et $\chi_s(x)$ la valeur en x du caractère s, la transformation de Fourier-Stieltjes prend alors la forme que lui a donnée André Weil

$$\Phi(s) = \int \chi_s(\mathbf{x})\, d\mu(\mathbf{x}).$$

Elle définit une correspondance biunivoque, non seulement entre Φ et μ, mais encore entre les groupes dont s et $\mathbf{x}$ sont les éléments, de telle sorte que, *si le groupe des* $\mathbf{x}$ *présente des points isolés, il y a quantification*.

Par exemple, si s est un angle, $\mathbf{x}$ est nécessairement un entier et réciproquement, parce que le groupe des nombres complexes de module 1 a pour groupe de caractères le groupe des entiers. Cette relation entre les caractères d'un groupe et la quantification me paraît intéressante et, sous cet aspect très général, elle mériterait, je crois, d'être approfondie.

c. Pour bien comprendre ce dont il s'agit, je vais prendre un nouvel exemple, plus instructif peut-être que le précédent. Considérons les transformations

$$\psi(x, y, z) \to \psi(x\cos s + y\sin s, -x\sin s + y\cos s, z),$$

c'est-à-dire les transformations induites dans l'espace fonctionnel par les rotations d'angle s autour de Oz. Il est facile de trouver leur transformation infinitésimale. En effet, faisons le changement de variables $x, y, z \to r, \varphi, z$. Elles prennent alors la forme

$$\psi(r, \varphi, z) \to \psi(r, \varphi - s, z)$$

et, sur cette forme, il est clair qu'elles ont pour transformation infinitésimale $\frac{i\partial}{\partial\varphi}$, c'est-à-dire, en revenant aux variables x, y, z,

$$i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Elles représentent donc, dans le nouveau formalisme,

(12) De telles familles ont été utilisées en Mécanique ondulatoire pour mettre la solution générale de l'équation d'évolution sous la forme $\psi_t = U_t\psi_0$. Les transformations $\psi_0 \to U_t\psi_0$ représentent alors l'énergie du système. L'hamiltonien H est leur transformation infinitésimale. En dehors de ce cas, STONE, parlant des relations d'incertitude, avait fait remarquer (*Proc. Acad. Sc.*, U. S. A., 1930, **16**, p. 172-176) que l'usage des familles U_s permettait de donner, en Mécanique ondulatoire, une forme correcte à certaines démonstrations insuffisantes. Mais à cette époque, Bochner n'avait pas démontré son théorème. Il était, dès lors, difficile de prévoir le parti que l'on pouvait tirer des opérateurs U_s pour former les fonctions caractéristiques.

la composante du *moment cinétique suivant* Oz. Mais ici, la variable s est un angle, c'est-à-dire encore, si l'on veut, un élément du groupe T des nombres complexes de module 1. La loi de probabilité du moment cinétique est donc définie sur le groupe des caractères de T, c'est-à-dire sur le groupe des entiers. Le moment cinétique, exprimé en unités $\frac{h}{2\pi}$, ne peut donc prendre que des valeurs entières; *il se trouve quantifié.*

Cet exemple très simple, et celui de la quantité de mouvement, donnent, je crois, une idée d'ensemble suffisante de la méthode. Je passe maintenant aux applications.

D. Applications. — Je me contenterai de donner trois exemples, qui correspondent aux trois principaux types de problèmes que permet de résoudre la méthode.

Dans le premier exemple, les transformations U_s sont assez simples pour que le problème puisse être traité rigoureusement. Dans le second exemple, au contraire, elles sont trop compliquées pour cela. Il faut utiliser une méthode d'approximation. Enfin, dans le troisième exemple, il importe peu que les transformations U_s soient simples ou compliquées. Il s'agit d'établir un théorème général.

a. Comme je viens d'étudier le moment cinétique, il est tout indiqué, je crois, de prendre pour premier exemple *le deuxième théorème de Kœnig de la théorie du centre de gravité*, sous la forme que lui a donnée J.-L. Destouches.

Donnons-nous un système de points de masses $m_1, \ldots, m_n$ et de coordonnées $x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n$. Soient x_g, y_g, z_g les coordonnées du centre de gravité et $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \ldots, \xi_n, \eta_n, \zeta_n$ les coordonnées internes. Considérons les transformations

$$\psi(\ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots)$$
$$\to \psi(\ldots, x_k \cos s + y_k \sin s, -x_k \sin s + y_k \cos s, z_k, \ldots)$$

qui représentent la composante M_z suivant Oz du moment cinétique total du système. Faisons le changement de variables

$$\ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots \to x_g, y_g, z_g, \ldots, \xi_k, \eta_k, \zeta_k, \ldots$$

Bien entendu, les variables ξ, η, ζ ne sont pas indépendantes et les fonctions d'ondes ψ, exprimées à l'aide de ces nouvelles variables, n'ont de sens physique que sur la multiplicité

$$\sum_k m_k \xi_k = 0, \qquad \sum_k m_k \eta_k = 0, \qquad \sum_k m_k \zeta_k = 0.$$

Nos transformations prennent maintenant la forme

$$\psi[\ldots, (x_g + \xi_k), \ldots]$$
$$\to \psi[\ldots, (x_g + \xi_k)\cos s + (y_g + \eta_k)\sin s, \ldots].$$

Or,

$$(x_g + \xi_k)\cos s + (y_g + \eta_k)\sin s$$
$$= (x_g \cos s + y_g \sin s) + (\xi_k \cos s + \eta_k \sin s).$$

Les *rotations autour des axes* $Oz_1, \ldots, Oz_n$ *sont donc remplacées par des rotations autour des axes* Oz_g, $O\zeta_1, \ldots, O\zeta_n$, et, par suite, nos nouvelles transformations représentent, projeté sur Oz, le moment cinétique M_g autour du centre de gravité, augmenté du moment cinétique M_ζ du système dans le mouvement autour du centre de gravité.

En faisant subir le changement de variables précédent à la fonction caractéristique de M_z, on obtient donc la fonction caractéristique de $M_g + M_\zeta$. C'est cette propriété que nous pouvons énoncer, en disant que *le moment cinétique total du système est égal au moment cinétique du centre de gravité augmenté du moment cinétique dans le mouvement autour du centre de gravité.*

b. Passons maintenant au second exemple. Il correspond au cas où les transformations U_s ne sont pas connues exactement, parce que leurs transformations infinitésimales sont trop compliquées. On ne sait plus alors calculer l'expression exacte de la fonction caractéristique. Mais qu'est-ce que la fonction caractéristique ? C'est la transformée de Fourier-Stieltjes

$$\Phi(s) = \int e^{2\pi i s \mathbf{x}}\, d\mu(\mathbf{x})$$

de la fonction de répartition. Il est facile de calculer son développement en série de Mac Laurin. Il suffit de développer l'exponentielle abritée sous le signe somme. Il vient, en effet,

$$\Phi(s) = 1 + 2\pi i s M_1 + \frac{(2\pi i s)^2}{2} M_2 + \ldots$$

en désignant par

$$M_k = \int \mathbf{x}^k\, d\mu(\mathbf{x}) = \int \bar{\psi} H^k \psi\, d\tau,$$

le moment d'ordre k.

Mais alors, s'il est impossible de calculer l'expression exacte de la fonction caractéristique, du moins peut-on calculer un nombre suffisant de moments pour qu'il soit possible de déterminer grossièrement la loi de probabilité.

On obtient ainsi une méthode d'approximation qui me paraît intéressante.

Le problème à résoudre est en somme le suivant (Tchebycheff) : Déterminer n nombres $\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n$ et n probabilités $P_1, \ldots, P_n$, de telle sorte que la répartition ainsi définie ait pour $2n - 1$ premiers moments, les moments

$$M_1, \quad M_2, \quad \ldots, \quad M_{2n-1}$$

de la loi réelle.

Sa mise en équation est immédiate. Il s'agit de

résoudre le système

$$\begin{aligned} P_1 + \ldots + P_n &= 1, \\ P_1 \mathbf{x}_1 + \ldots + P_n \mathbf{x}_n &= M_1, \\ P_1 \mathbf{x}_1^{2n-1} + \ldots + P_n \mathbf{x}_n^{2n-1} &= M_{2n-1}. \end{aligned}$$

Ce qui conduit à l'équation

$$\begin{vmatrix} 1 & \mathbf{x} & \mathbf{x}^2 & \ldots & \mathbf{x}^n \\ 1 & M_1 & M_2 & \ldots & M_n \\ M_1 & M_2 & M_3 & \ldots & M_{n+1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ M_{n-1} & \ldots & \ldots & \ldots & M_{2n-1} \end{vmatrix} = 0.$$

Désignons par $E_1, \ldots, E_n$ ses n racines, qui sont réelles, et supposons par exemple qu'on s'intéresse au niveau le plus bas de l'énergie d'un atome.

Si le choix de ψ n'a pas été trop mauvais, et si n est assez grand, ce niveau sera donné, en principe, par la plus petite racine E.

En réalité, la méthode que nous venons d'obtenir est équivalente à une méthode qui a été utilisée il y a quelques années dans l'étude des noyaux légers : *la méthode d'itération*. On obtient en effet le même déterminant ([13]) en cherchant quelle est la meilleure solution de la forme

$$\lambda_0 \psi + \lambda_1 H \psi + \ldots + \lambda_{n-1} H^{n-1} \psi.$$

La méthode n'est donc pas nouvelle. Mais elle a été obtenue d'une manière si logique, que son intérêt, semble-t-il, doit dépasser le domaine dans lequel elle a été utilisée jusqu'ici, et je crois qu'elle mériterait d'être étudiée de plus près.

c. Mon dernier exemple sera celui des *intégrales premières*. Il est peut-être un peu banal, mais il va me permettre de mettre en évidence une caractéristique des démonstrations que l'on peut faire à l'aide de la fonction caractéristique : *leur brièveté*. Malheureusement, une démonstration brève est souvent abstraite, de sorte qu'on perd, dans une certaine mesure, d'un côté ce que l'on gagne de l'autre.

Il s'agit de montrer qu'une grandeur mécanique est intégrale première si elle commute avec l'hamiltonien H. Or, *une grandeur est intégrale première si sa loi de probabilité n'est pas influencée par l'évolution du système.*

Pour l'écrire, nous représentons l'hamiltonien par son groupe unitaire U_s, qui n'est autre que l'opérateur qui intervient dans l'équation d'évolution $\psi_t = U_t \psi_0$. Nous représentons aussi la grandeur mécanique A par son groupe unitaire, que nous désignons par V_s. Puis, nous écrivons que la fonction caractéristique de A est la même au temps t qu'au temps zéro

$$\int \overline{U_t \psi_0} V_s U_t \psi_0 \, d\tau = \int \overline{\psi_0} V_s \psi_0 \, d\tau,$$

c'est-à-dire encore

$$\int \overline{\psi_0} U_t^{-1} V_s U_t \psi_0 \, d\tau = \int \overline{\psi_0} V_s \psi_0 \, d\tau.$$

Enfin, nous écrivons que cette propriété ne dépend pas de l'état initial ψ_0

$$U_t^{-1} V_s U_t \equiv V_s.$$

En multipliant alors à gauche par U_t,

$$V_s U_t \equiv U_t V_s,$$

nous trouvons l'*expression exacte qui définit la commutation de A et H*, l'expression classique $AH = HA$ étant incorrecte, comme nous l'avons vu.

Ainsi, en se bornant aux éléments essentiels du problème (grandeurs mécaniques représentées par les familles U_t et V_s, et lois de probabilités, représentées par leurs fonctions caractéristiques) nous avons obtenu, du théorème des intégrales premières, une démonstration dont la brièveté pourrait difficilement être surpassée. Ceci est important, si l'on accorde plus de poids aux méthodes qu'aux résultats.

Nous ne chercherons pas, dans ce Mémoire, à étendre la méthode au domaine des *particules à spin*. Cette extension rencontre des difficultés. Ce sont les difficultés bien connues soulevées par le formalisme des particules de spin $\frac{h}{2\pi}$. Il s'agit de questions délicates, en relation avec la théorie de la relativité, dont j'ai pour ma part, à peine entrepris l'examen ([14]). Mais là encore, les méthodes probabilistes semblent devoir apporter quelque lumière.

([13]) *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1946, **223**, p. 850-852.

([14]) *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1947, **224**, p. 795.

Manuscrit reçu le 20 mars 1947.

L'ASSOCIATION DANS LES GAZ ET LA LIQUÉFACTION

Par M. J. DUCLAUX.

Sommaire. — La première partie de ce travail a montré que l'hypothèse de l'association des molécules gazeuses conduit à une équation d'état très exacte, tant que la densité du gaz reste faible. On peut étendre l'hypothèse, avec quelques modifications, aux densités plus grandes correspondant aux états irréalisables prévus par la théorie de van der Waals; on interprète ainsi tous ces états, intermédiaires entre l'état gazeux et l'état liquide. Une modification des valeurs des constantes d'association amène à des conditions qui ne peuvent être satisfaites que si la masse se résout en deux phases de densité différente; on retrouve ainsi le phénomène expérimental de la liquéfaction sous pression constante. Dans le premier cas, les hypothèses faites sont incompatibles avec la forme ordinaire de la loi d'action de masses.

1. La théorie des gaz fondée sur l'association des molécules, que j'ai présentée dans plusieurs publications antérieures (1) et dont j'ai montré l'accord avec l'expérience, permet par une extension convenable de rendre compte des états instables prévus par la théorie de van der Waals. Je rappelle que l'hypothèse fondamentale est celle de l'association des molécules, les molécules simples étant en équilibre avec des molécules doubles d'autant plus nombreuses que la température est plus basse ou la pression plus grande. On peut calculer leur nombre en suivant les lois ordinaires de l'action de masses.

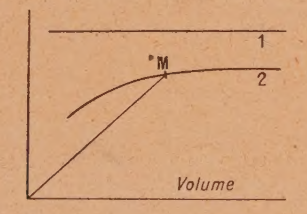


Fig. 1. — Nombre d'unités cinétiques actives dans une masse donnée de gaz, en fonction du volume.

La formation des molécules doubles étant exothermique, elles seront très rares à haute température, quelle que soit la pression; on peut alors les négliger. Si nous portons sur un diagramme (*fig.* 1) en fonction du volume, le nombre de particules cinétiquement actives (molécules simples ou molécules doubles) contenues *dans une masse donnée de gaz* (et non dans un volume donné) nous aurons à haute température une droite 1 d'ordonnée constante sauf tout à fait au voisinage de l'axe des xy. A basse température au contraire, nous aurons une courbe descendante du type 2, dont pour le moment nous ne précisons pas la forme, et qui s'éloigne d'autant plus de la droite d'ordonnée constante que la température est plus basse.

Un caractère essentiel de notre hypothèse de départ est que nous pouvons négliger les actions à distance entre les molécules. Pour calculer les pressions nous n'avons donc à tenir compte que du nombre des unités cinétiquement actives. Nous négligeons aussi, provisoirement, le covolume, qui interviendra plus tard à titre de correction. La pression est alors proportionnelle au nombre d'unités cinétiquement actives par unité de volume, c'est-à-dire au nombre d'unités actives contenues dans une masse donnée de gaz, et inversement proportionnelle au volume occupé par cette masse de gaz. Elle est donc pour tout état M du gaz (*fig.* 1) égale au coefficient angulaire de la droite qui joint l'origine au point M.

La forme de l'isotherme dépend donc essentiellement de la forme de la courbe correspondante de la figure 1. Pour la ligne I l'isotherme est une hyperbole équilatère; pour la ligne 2 et les suivantes du côté des basses températures, une courbe hyperbolique de plus en plus déformée.

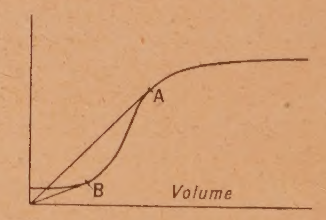


Fig. 2. — Nombre d'unités cinétiques dans une masse donnée, en fonction du volume. États de van der Waals.

S'il pouvait arriver que la courbe des unités cinétiquement actives ait la forme qu'indique la figure 2, le coefficient angulaire de OM, c'est-à-dire la pression, commencerait par croître par compression jusqu'à un volume correspondant au point A, puis baisserait jusqu'à un minimum (point B) et croîtrait ensuite indéfiniment. Nous obtiendrions ainsi l'isotherme en S de van der Waals. La loi d'association doit donc être telle qu'elle conduise à une courbe de ce type.

On sait que les forces de cohésion, auxquelles

(1) J. Duclaux, *J. Physique*, 1924, **5**, p. 331; 1927, **8**, p. 336; 1937, **8**, p. 277; 1940, **1**, p. 293.

est due l'association, diffèrent des forces chimiques en ce qu'elles n'admettent pas de saturation. Le fait que deux molécules sont unies par cohésion ne diminue pas leur tendance à s'unir à d'autres de la même manière en réalisant des agrégats de plus en plus gros. Nous devons donc prévoir que l'association, commencée par des molécules doubles dont la considération suffit pour rendre compte des propriétés de gaz aux pressions moyennes, se continuera par la formation de molécules plus complexes, sans limite de complexité. Nous ne pouvons pas dire si ce processus se fera suivant une progression arithmétique, donnant successivement des agrégats de masse 2, 3, 4, 5, etc., ou suivant une progression géométrique donnant des masses 2, 4, 8, 16, etc. J'admettrai dans ce qui suit que la progression est géométrique.

Le passage de la molécule double à la quadruple et de celle-ci aux suivantes se fera suivant une loi d'action de masses. Si C_n est la concentration moléculaire des agrégats de masse 2^n, nous écrirons en général

$$C_n^2 = k_n C_{n+1}.$$

Un point essentiel est que plus l'association progresse et plus elle devient facile; c'est-à-dire que pour une même température le coefficient k_n est d'autant plus petit que n est plus grand.

On sait en effet qu'il existe entre la température d'ébullition normale T d'une substance et son poids moléculaire M la relation dite de Walker

$$\frac{T}{\sqrt{M}} = \text{const.}$$

Cette relation n'est qu'approchée, mais elle donne le sens général du phénomène et cela nous suffit ici. Elle n'a été établie que pour des molécules simples, mais on ne voit pas de raison pour qu'elle ne s'étende pas aussi à des molécules doubles ou plus complexes puisque la nature des molécules n'y intervient pas et puisque d'autre part, comme nous venons de le voir, les forces de cohésion ne sont jamais saturées. Or à leur température d'ébullition normale les corps sont, en première approximation du moins, dans des états correspondants; c'est-à-dire que leur degré d'association est le même. Le sens général de la relation de Walker est donc que pour les différents corps le même degré d'association est atteint à une température croissante avec le poids moléculaire, c'est-à-dire qu'à la même température *le degré d'association augmente avec le poids moléculaire.*

Pour tenir compte de cette variation nous admettrons qu'il y a entre les diverses constantes d'association d'une même substance la relation générale

$$k_{n+1} = p k_n,$$

la valeur de p étant plus petite que l'unité. Nous pouvons alors calculer, en prenant pour p et k_0 des valeurs arbitraires, le nombre de molécules simples, doubles, quadruples, etc., en fonction du volume de la masse gazeuse, et en déduire la pression qui est, comme nous l'avons vu, le quotient du nombre de particules actives par le volume, les actions à distance étant négligées.

Le résultat dépend principalement de la valeur du nombre p.

1° Si $1 > p > 0{,}5$, l'isotherme a la forme indiquée par la figure 3. Pour de grandes valeurs du volume

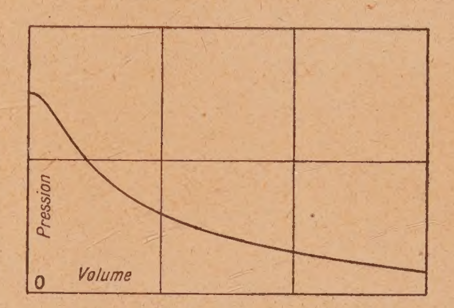


Fig. 3. — Isotherme ($p = 0{,}6$).

elle tend vers une hyperbole équilatère; si le volume diminue, elle augmente jusqu'à une valeur limite (le covolume étant négligé). La masse reste toujours homogène et aucune liquéfaction ne se produit; on retrouve ainsi l'isotherme expérimentale pour la température critique.

2° Si $0{,}5 \geq p > 0$, l'isotherme est encore une hyperbole équilatère pour de grands volumes. Mais si le volume diminue il se produit en un certain point un phénomène nouveau. Le nombre N des molécules simples contenues dans l'unité de volume, en supposant une désassociation totale (c'est-à-dire le nombre qui donne la densité du gaz) est donné dans tous les cas par une série telle que

$$N = a_0 C_0 + 2 a_1 C_1 + 4 a_2 C_2 + 8 a_3 C_3 + \ldots$$

dans laquelle les a sont des nombres, tandis que C_n est comme auparavant la concentration des complexes formés de 2^n molécules simples. Pour de grands volumes cette série est convergente et la densité a par suite une valeur finie. En un certain point la série devient divergente et la densité infinie (covolume négligé). Ceci signifie qu'aucun système homogène ne peut remplir les conditions fixées par les hypothèses de départ; la masse doit se diviser en deux phases; l'une de faible densité que nous appellerons gazeuse; l'autre liquide et de densité infinie (dans la réalité seulement très forte par suite de l'intervention du covolume). Si le volume diminue encore, la phase liquide augmentera aux dépens de la phase gazeuse, leurs densités et la pression demeurent constantes. Nous retrouvons

donc le phénomène de la liquéfaction sous pression constante, qui apparaît comme lié à la divergence d'une série.

Deuxième hypothèse. — Jusqu'ici nous avons appliqué la loi d'actions de masses sous sa forme ordinaire. Les résultats dépendent du choix des paramètres. Je n'ai pas pu, en faisant varier leur valeur, retrouver la courbe en S et les états irréalisables de van der Waals, et je ne crois pas que cela soit possible. Mais on peut y arriver en modifiant sur un point la loi d'association. Nous continuerons à admettre que l'équilibre entre les agrégats 2^n et les agrégats 2^{n+1} est régi par la formule

$$C_n^2 = k_n C_{n+1}$$

et que l'on a encore entre les coefficients la relation suggérée par la loi de Walker

$$k_{n+1} = p k_n \qquad (n < 1),$$

mais nous admettrons en plus que tous les coefficients k sont proportionnels au volume total occupé

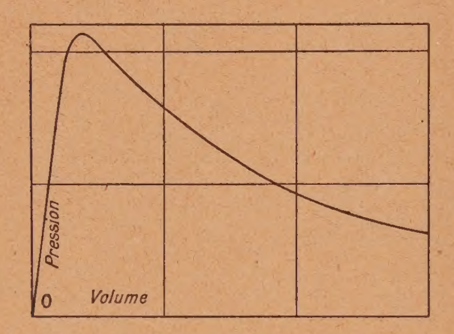


Fig. 4. — Isotherme ($p = 0{,}6$) avec loi d'action de masses modifiée.

par la masse du gaz, au lieu d'en être indépendants comme le veut la forme ordinaire de la loi d'action de masses. On aura par exemple pour le volume 1, en prenant pour p la valeur 0,6

$$k_0 = 10000, \qquad k_1 = 6000, \qquad k_2 = 3600, \qquad \ldots$$

et pour le volume 0,1

$$k_0 = 1000, \qquad k_1 = 600, \qquad k_2 = 360, \qquad \ldots$$

Les résultats sont donnés par la figure 4. Pour une valeur de p égale à 0,6 (et probablement pour toutes les valeurs comprises entre 0,5 et 1) la série qui donne la densité est toujours convergente et il n'y a pas séparation en deux phases, quelque petit que soit le volume. A mesure qu'il diminue, la pression augmente, passe par un maximum très pointu et redescend vers zéro. Si maintenant nous donnons au covolume une valeur finie, par exemple 1/50e du volume pris pour unité, nous obtenons la courbe 2 de la figure 5, c'est-à-dire une courbe en S du type van der Waals. Pour montrer combien elle se rapproche de la courbe réelle, j'ai tracé sur la même

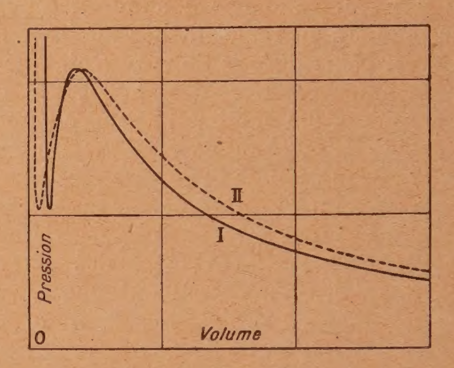


Fig. 5. — Ligne 1 (trait plein) isotherme de van der Waals. Ligne 2 (pointillé) isotherme d'association ($p = 0{,}6$) avec covolume fini.

figure (courbe 1) l'isotherme de van der Waals pour l'acide carbonique, calculée avec les valeurs ordinaires des coefficients

$$a = 0{,}0072, \qquad b = 0{,}0019.$$

Les deux courbes ont bien la même forme. Une petite modification des constantes les rendrait sans doute pratiquement superposables; je n'ai pas cherché à le faire, une concordance absolue n'ayant pas d'intérêt puisque la formule de van der Waals ne donne elle-même qu'une approximation. D'autre part il n'est pas possible de comparer les chiffres calculés à des chiffres expérimentaux puisque l'expérience est irréalisable.

Conclusion. — Nous voyons ainsi qu'en donnant des formes simples à la loi d'association, nous arrivons à retrouver soit la liquéfaction sous pression constante, soit la suite continue des états de van der Waals.

Les hypothèses faites sont très arbitraires, et il n'est pas probable que le phénomène de l'association progressive soit aussi simple. Mais les résultats ne sont certainement pas liés à une forme particulière de loi. Toute forme qui conduira à une variation suffisamment rapide des constantes k de la loi d'action de masses, telle que la courbe des unités cinétiques actives ait la forme indiquée sur la figure 2, donnera les mêmes résultats essentiels, les valeurs numériques étant seules différentes. C'est par l'étude d'autres propriétés accessibles à l'expérience que l'on arrivera à préciser la théorie; notamment par l'étude de la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. Les conceptions moléculaires auxquelles on est ainsi conduit formeront le sujet d'un autre mémoire.

Manuscrit reçu le 11 avril 1947.

Le Gérant : Maurice Blondin. 125833 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1947.